www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 28, 1967, no. 1

Met ingang van dit nummer zal Philips Technisch Tijdschrift eens per kwartaal een inlegvel bevatten dat beknopte informatie geeft over octrooien, in de laatste tijd verleend voor uitvindingen, gedaan door medewerkers van de Philips-organisaties in Nederland. Om begrijpelijke redenen vinden niet alle gedachten die in onze research- en ontwikkelingslaboratoria worden geboren, hun weg naar publikatieorganen. Het moment van verlenen van een octrooi is een geschikte gelegenheid om zulke ideeën alsnog te publiceren. Hoewel de op deze wijze verstrekte informatie in de regel niet zeer recent is, hopen wij toch dat deze voor vele lezers van nut zal zijn.

De Redactie

Regeling van het toerental van kleine inductiemotoren door middel van thyristors

A. Walraven

Sinds het beschikbaar komen van de bestuurbare siliciumgelijkrichter (thyristor) voltrekt zich ook op het gebied van de motorbesturing een versnelde ontwikkeling. Door toepassing van thyristors in besturingssystemen welke vroeger gebruik maakten van transductors of thyratrons, kunnen een belangrijke vereenvoudiging en ruimtebesparing verkregen worden. In het bijzonder kunnen met kleine inductiemotoren borstelloze koppel- of toerentalregelingen gerealiseerd worden, waarbij het aantal onderdelen minimaal is en de voeding van de schakeling direct plaatsvindt uit het net.

Op de gebieden van de professionele apparatenbouw en de industriële regeltechniek wordt veel gebruik gemaakt van kleine elektromotoren (met vermogens tot 100 W) waarvan het toerental trapsgewijs of continu regelbaar moet zijn. Voorbeelden hiervan zijn de toonasaandrijving van bandopnemers voor professionele geluidsregistratie of voor het registreren van meetgegevens (zg. instrumentatie-recorders), het opwikkelen van draad of band, en de toerentalregeling van kleine laboratoriumcentrifuges. Bij de aan het systeem te stellen eisen kan het accent liggen op enkele, zeer nauwkeurig geregelde toerentallen (bandopnemer), een over een bepaald interval continu instelbaar toerental (centrifuge), of een toerental dat volgens een bepaald programma verloopt (draadwikkelinstallatie).

Naast de gebruikelijke toepassing van collectormotoren of wervelstroomkoppelingen [1] kan voor motorvermogens tot ongeveer 100 W met voordeel gebruik gemaakt worden van geregelde inductiemotoren. Hoewel de regeling van inductiemotoren door middel van transductors of thyratrons reeds lang bekend is, zijn diverse van de hierop berustende methodes pas aantrekkelijk geworden door de ontwikkeling van de bestuurbare siliciumgelijkrichters (thyristors) [2]. Deze bieden ten opzichte van het thyratron met gasvulling de voordelen van een geringere inwendige dissipatie en een kleiner volume, en ze missen de voor het thyratron vereiste gloeispanningsbron.

Met behulp van thyristors zijn voor bepaalde typen inductiemotoren regelingen van het toerental op bijzonder eenvoudige wijze realiseerbaar. Enige in de praktijk toegepaste voorbeelden hiervan zullen worden besproken in dit artikel.

Daar het gedrag van een regelsysteem voor een inductiemotor ten nauwste samenhangt met de motorparameters, volgt eerst in het kort een afleiding van de belangrijkste eigenschappen van de inductiemotor.

Ir. A. Walraven, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

[1] W. Bähler en W. van der Hoek, Een wervelstroomkoppeling toegepast als regelbare aandrijving, Philips techn. T. **27**, 41-47, 1965/66 (no. 2).

[2] K. Steimel, Käfigläufermotoren und Thyristor, AEG-Mitt. **54**, 87-88, 1964.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Eigenschappen van de inductiemotor

Fig. 1 toont een schematische voorstelling van een driefazen-inductiemotor. De drie onderling gelijke statorwikkelingen of fazen U, V en W zijn verbonden

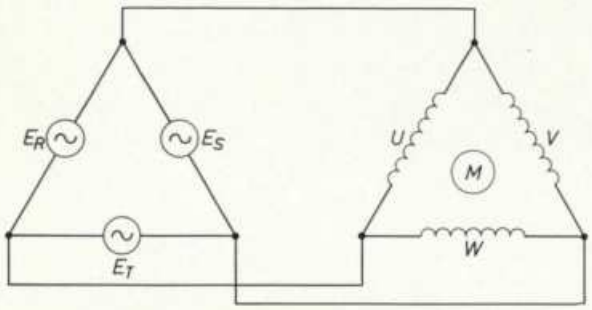


Fig. 1. Schematische voorstelling van een driefazen-inductiemotor M, aangesloten op het draaistroomnet. De motorfazen U, V en W zijn verbonden met de netspanningen E_R, E_S en E_T.

gedacht met de symmetrische spanningen E_R, E_S en E_T van het draaistroomnet. Het toerental n_0 van het optredende statordraaiveld wordt gegeven door:

$$n_0 = \frac{60\,\omega}{2\pi p}\ \text{omw/min}, \qquad \ldots \quad (1)$$

waarbij ω de hoekfrequentie van het voedingsnet en p het aantal poolparen per faze van de stator voorstelt. Ten gevolge van de slip s tussen draaiveld en rotor heeft de rotor het toerental:

$$n = (1-s)n_0. \qquad \ldots \quad (2)$$

De motor kan nu worden beschouwd als een driefazentransformator met de rotor als kortgesloten secundaire,

Voor een motor met q fazen is het uit het net opgenomen vermogen q maal het per faze opgenomen vermogen. Uit fig. 2*b* volgt voor het totale opgenomen vermogen de betrekking:

$$P = \frac{q\,I_2^2\,R_2}{s} = \frac{q\,E^2\,R_2}{s\omega^2 L_2^2 + \dfrac{R_2^2}{s}}. \qquad \ldots \quad (3)$$

De in R_2 optredende dissipatie P_{R_2} is een deel van P en wordt gegeven door:

$$P_{R_2} = q\,I_2^2 R_2 = sP. \qquad \ldots \quad (4)$$

Het aan de as geleverde mechanische vermogen wordt gevonden uit het verschil tussen P en P_{R_2}:

$$P_m = P - P_{R_2} = (1-s)P. \qquad \ldots \quad (5)$$

Daar het mechanische vermogen is gedefinieerd als het produkt van het askoppel T en de hoeksnelheid ω_m van de rotor, vinden we voor P_m de uitdrukking:

$$P_m = T\omega_m = \frac{\omega(1-s)T}{p}. \qquad \ldots \quad (6)$$

Combinatie van (6) met (5) en (3) levert T als functie van s en de motorparameters:

$$T = \frac{pqE^2}{\omega^2 L_2\left(\dfrac{\omega L_2 s}{R_2} + \dfrac{R_2}{\omega L_2 s}\right)}. \qquad \ldots \quad (7)$$

Het motorkoppel bereikt een maximumwaarde T_k bij een bepaalde waarde van de slip, de zg. kritische slip s_k:

$$T_k = \frac{pq}{2L_2}\left(\frac{E}{\omega}\right)^2; \quad s_k = \frac{R_2}{\omega L_2}. \qquad \ldots \quad (8)$$

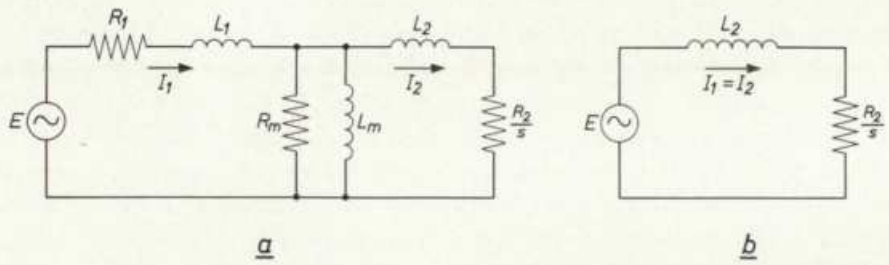


Fig. 2. *a*) Vervangschema voor een der fazen van een inductiemotor, beschouwd als (symmetrische) driefazentransformator. R_2/s en L_2 zijn de naar de primaire zijde overgebrachte rotorweerstand en rotorspreiding, terwijl R_m en L_m de statorijzerverliezen en de magnetiseringsstroom vertegenwoordigen. R_1 en L_1 zijn de statorweerstand en de statorspreiding.
b) Het vereenvoudigde vervangschema, dat uit (*a*) ontstaat bij verwaarlozing van R_1, L_1, R_m en L_m. De uit het net opgenomen stroom I_1 is nu gelijk aan de gereduceerde rotorstroom I_2.

waarvan het vervangschema voor één faze is afgebeeld in *fig. 2a*. Bij verwaarlozing van de statorspreiding L_1, de statorweerstand R_1, de ijzerverliesweerstand R_m en de magnetiseringszelfinductie L_m resulteert het vereenvoudigde schema van fig. 2*b*. Dit bevat alleen de rotorspreiding L_2 en de rotorweerstand R_2/s, aangesloten op de netspanning E.

Met behulp van (8) kan (7) ook worden geschreven in een vorm welke identiek is met een formule voor de wervelstroomkoppeling [1]:

$$T = \frac{2\,T_k}{\dfrac{s}{s_k} + \dfrac{s_k}{s}}. \qquad \ldots \quad (9)$$

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Ook bij de wervelstroomkoppeling is sprake van een draaiveld, dat ontstaat doordat een met gelijkstroom bekrachtigd poolrad door een hulpmotor wordt gedreven. De door dit draaiveld in de rotor geïnduceerde stromen veroorzaken, op gelijke wijze als bij de inductiemotor, het rotorkoppel. Door variatie van de bekrachtigingsstroom ontstaat een evenredige amplitudeverandering van het draaiveld, en een kwadratisch hiermee gepaard gaande koppelvariatie. Bij de inductiemotor hangt het koppel op overeenkomstige wijze af van E^2, zoals blijkt uit formule (7) of (8). Voor constante E en ω volgt het verloop van T als functie van s of n uit (9) en (2). *Fig. 3* toont dit verloop van T voor verschillende waarden van de kritische slip s_k.

Ten slotte volgt nog uit (5) dat het rendement van de inductiemotor onafhankelijk is van de motorparameters en bepaald wordt door de slip:

$$\eta = \frac{P_m}{P} = 1 - s. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

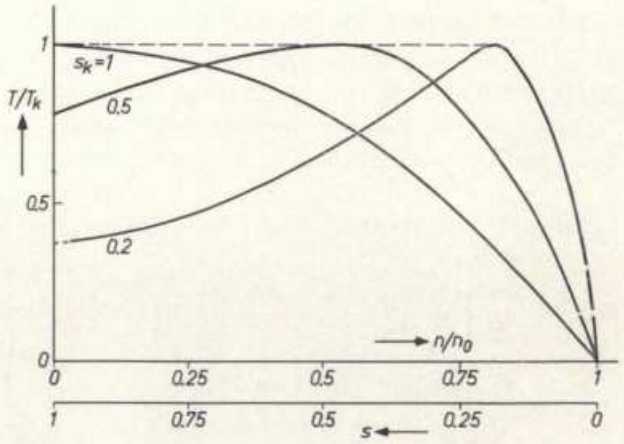


Fig. 3. Genormeerde koppel-toerental-krommen van de inductiemotor, voor verschillende waarden van de kritische slip s_k. Uitgezet is de verhouding van het koppel T tot het maximale (kritische) koppel T_k, als functie van de slip s resp. van het toerental n (uitgezet als fractie van het synchrone toerental n_0).

Methodes voor de regeling van inductiemotoren

Regeling van inductiemotoren wordt meestal verkregen op een van de volgende manieren: verandering van de statorspanning (E), verandering van de rotorweerstand (R_2), of verandering van de netfrequentie (ω). Alle drie de regelmethodes zijn met behulp van thyristors uitvoerbaar. De eenvoudigste is de eerstgenoemde, die in de hier te behandelen voorbeelden ook uitsluitend is toegepast. Deze methode zullen we nu iets uitvoeriger bespreken.

Verandering van de statorspanning

Door de statorspanning E te veranderen bij gelijkblijvende netfrequentie, kan zowel een regeling van het koppel T als het toerental n gerealiseerd worden. Deze methode is vooral geschikt voor de regeling van kleine inductiemotoren (tot 100 W) van het tweefazentype met bedrijfscondensator, en van eenfazemotoren met kortsluitwindingen (shaded-pole-motoren).

Fig. 4 toont het principe van deze regelmethode, toegepast op een tweefazenmotor met bedrijfscondensator. Voor de weergegeven schakeling heeft men slechts één thyristor (*Th*) nodig. Deze is opgenomen in de gelijkstroomtak van een bruggelijkrichter en regelt zowel de positieve als de negatieve gedeelten van de aan de motor toegevoerde netspanning. De thyristor wordt hiertoe periodiek geopend met behulp van impulsen van de dubbele netfrequentie geleverd door een impulsgenerator (*Imp*), en dooft automatisch bij het nul worden van de in de gelijkstroomtak lopende stroom. Door de geleidingshoek φ te laten afhangen van de afwijking van T of n ten opzichte van een gegeven referentiewaarde, de zg. regelafwijking, verkrijgt men een regeling van het koppel of van het toerental.

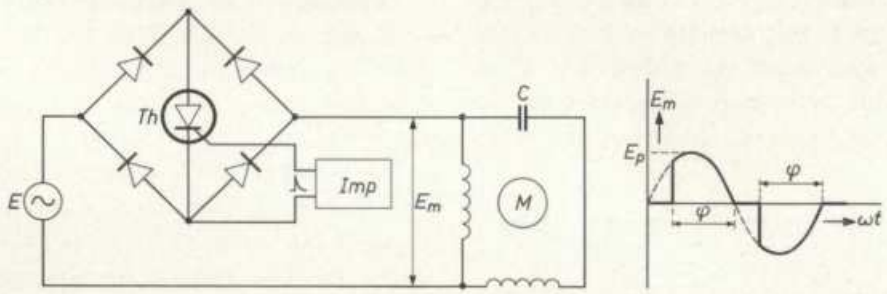


Fig. 4. De voedingsspanning E_m van de tweefazen-inductiemotor M met bedrijfscondensator (C) wordt veranderd door middel van een thyristor (*Th*) in een brugschakeling. De spanning E_m bestaat uit gedeelten van de netspanning E, overeenkomend met de geleidingshoek φ van de thyristor. Deze wordt telkens geleidend door ontsteekimpulsen uit de impulsgenerator *Imp*. Het ontsteekmoment wordt beïnvloed door de regelafwijking van de te regelen grootheid (b.v. koppel of toerental).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De resulterende motorspanning E_m bestaat nu uit gedeelten van de sinusvormige netspanning $E_p \sin \omega t$, welke overeenkomen met de geleidingshoek φ van de thyristor. Een Fourier-ontwikkeling van E_m levert een reeks oneven harmonischen van de netfrequentie:

$$\left.\begin{aligned} E_m &= \sum_{n=1}^{\infty} \{a_{2n-1} \cos(2n-1)\omega t + b_{2n-1} \sin(2n-1)\omega t\}, \\ a_{2n-1} &= \frac{E_p}{\pi}\left\{\frac{\cos 2n\varphi - 1}{2n} + \frac{\cos 2(n-1)\varphi - 1}{2(n-1)}\right\}, \\ b_{2n-1} &= \frac{E_p}{\pi}\left\{\frac{\sin 2(n-1)\varphi}{2(n-1)} - \frac{\sin 2n\varphi}{2n}\right\}. \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (11)$$

De grondcomponent van E_m heeft een amplitude

$$A_1 = \sqrt{a_1^2 + b_1^2} = \frac{E_p}{\pi}\sqrt{\tfrac{1}{2}(1 - \cos 2\varphi - 2\varphi \sin 2\varphi + 2\varphi^2)} \quad (12)$$

en levert een bijdrage tot T welke evenredig is met A_1^2 (formule 7).

Het verloop van T als functie van φ en E is onderzocht door meting van het aanloopkoppel van een 50-W-tweefazenmotor met bedrijfscondensator. De motor was uitgevoerd met een massief ijzeren rotor ter verkrijging van een relatief hoge rotorweerstand en een groot aanloopkoppel ($s_k \approx 1$, zie fig. 3). De uit (12) berekende bijdrage van de grondcomponent van E_m is weergegeven als functie van φ (bij constante E_p) door kromme *1* van *fig. 5*. Het gemeten verloop van het totale aanloopkoppel wordt voorgesteld door kromme *2*. Uit de goede overeenstemming tussen de twee krommen valt af te leiden dat de invloed der hogere harmonischen op het aanloopkoppel vrijwel verwaarloosbaar is. Behalve aan de geringere amplitudes van deze harmonischen is dit tevens te danken aan de voeding van de tweede motorfaze via de bedrijfscondensator. Deze condensator is zo gekozen dat voor de netfrequentie de stromen door de beide statorfazen de gewenste complexe verhouding hebben voor het opwekken van een symmetrisch draaiveld (gelijke amplitudes en een onderlinge fazeverschuiving van 90°). Voor de hogere harmonischen kan aan deze eis niet gelijktijdig voldaan worden, waardoor de harmonische draaivelden ontaarden tot pulserende, vrijwel stationaire velden, welke nagenoeg niet meer bijdragen tot het aanloopkoppel.

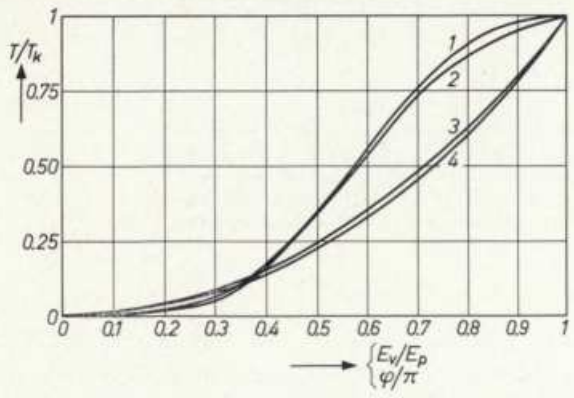


Fig. 5. Het aanloopkoppel van een inductiemotor bij voeding met een thyristorschakeling volgens fig. 4 (krommen *1* en *2*), of met een regeltransformator (krommen *3* en *4*). Het koppel is genormeerd op het maximale (kritische) koppel T_k. De krommen *1* en *3* zijn berekend, terwijl *2* en *4* het gemeten verloop van T/T_k voorstellen. E_v is de spanning uit de regeltransformator, E_p de nominale motorspanning.

Ten slotte toont fig. 5 nog het gemeten en berekende verloop van T als functie van de amplitude van een zuiver sinusvormige E_m. De gemeten kromme *4* vormt een goede benadering van het berekende parabolische verloop van kromme *3*. De variabele motorspanning $E_v \sin \omega t$ werd hierbij betrokken van een regeltransformator, waarmee E_v gevarieerd werd tussen 0 en 100% van E_p. De thyristorregeling blijkt een wat gunstiger regelkarakteristiek op te leveren dan regeling door middel van een regeltransformator: de thyristorkarakteristiek heeft tussen 40 en 70% van het regelgebied een vrijwel lineair verloop.

Houdt men bij deze regelmethode de draaiveldfrequentie constant, dan beperkt dit automatisch het instelbare toerental tot het gebied $0 < n < n_0$. Een groot koppel over een relatief groot toerentalgebied is te verkrijgen door geschikte keuze van R_2 en L_2 ($s_k \approx 0{,}5$, zie formule 8 en fig. 3), of door speciale rotorconstructies toe te passen waardoor de koppel-toerental-kromme de ideale rechthoek gaat benaderen [3] [4].

Het voordeel van deze regelmethode is de eenvoud, waardoor in bepaalde gevallen (fig. 4) met slechts één thyristor het koppel en het toerental van een inductiemotor geregeld kunnen worden. Een nadeel is het slechte rendement bij lage toerentallen ($\eta = 1 - s$), waardoor bij stilstand van de rotor de warmteontwikkeling maximaal is. De motorkoeling kan verbeterd worden door toepassing van een aparte ventilatormotor (zg. blowermotor). Laat men dit achterwege, dan wordt het motorvermogen beperkt tot de reeds genoemde grens van ca. 100 W, in verband met de toelaatbare temperatuurverhoging.

Verandering van de rotorweerstand

Regeling door verandering van de rotorweerstand vereist het gebruik van een zg. sleepringmotor, waarbij de rotorwikkeling over sleepringen naar buiten is uitgevoerd. Door middel van uitwendige, op de rotorwikkeling aangesloten, weerstanden kan nu s_k en daarmee de motorkarakteristiek veranderd worden (fig. 3). Het maximale koppel T_k blijft hierbij constant (formule 8) doch

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

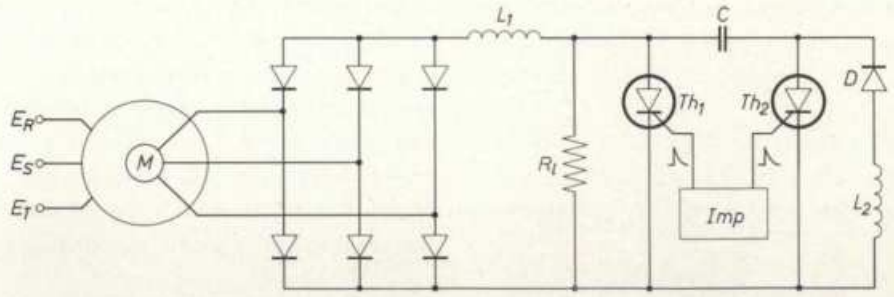


Fig. 6. Schematische voorstelling van een door variatie van de rotorweerstand bestuurde sleepringmotor. De met een driefazenbrug gelijkgerichte rotorspanning is verbonden met de (uitwendige) rotorbelasting R_l welke met behulp van de thyristors Th_1 en Th_2 periodiek wordt kortgesloten. Met C, Th_2, D en L_2 kan Th_1 gedoofd worden. De besturing van het motorkoppel vindt plaats door variatie van de gemiddelde, door R_l vloeiende rotorstroom (impulsbreedtemodulatie).

kan door vergroting van de rotorweerstand naar een willekeurig lager toerental (ook negatief) verlegd worden. Voor $s_k = 1$ treedt T_k juist op bij stilstand, waarvan gebruik gemaakt kan worden bij het laten aanlopen van de motor.

De continue verandering van de rotorweerstand kan met thyristors gerealiseerd worden volgens het in *fig. 6* aangegeven principe. De over drie sleepringen uitgevoerde rotorspanning wordt, na gelijkrichting met een driefazen-bruggelijkrichter, via de smoorspoel L_1 verbonden met de uitwendige rotorbelasting R_l. Deze wordt periodiek gedurende een zeker tijdsinterval T_1 kortgesloten door thyristor Th_1, welke thyristor weer gedoofd kan worden met behulp van het doofcircuit Th_2-L_2-D-C, dat in werking treedt bij ontsteking van thyristor Th_2. Bij periodieke herhaling met een periode T_2 ontstaat een gemiddelde rotorweerstand R_{av}:

$$R_{av} = \frac{T_2 R_l (R_l + R_l)}{T_2 R_l + T_1 R_l}, \quad 0 \leqq T_1 \leqq T_2, \quad \ldots \quad (13)$$

waarbij R_l de reeds in de rotorwikkeling aanwezige inwendige weerstand voorstelt. De thyristors Th_1 en Th_2 worden vanuit de impulsgenerator *Imp* met een onderlinge vertragingstijd T_1 ontstoken. Variatie van T_1 geeft een continue verandering van R_{av} tussen de grenzen R_l en $R_l + R_l$. De schakelfrequentie $f_s = 1/T_2$ is hierbij niet kritisch [5], deze ligt in de praktijk tussen 50 en 1500 Hz.

De methode is niet geschikt voor kleine motoren, daar sleepringmotoren alleen voor grotere vermogens worden gefabriceerd (meer dan 2 pk). De reeds in de rotor aanwezige R_l bepaalt, te zamen met de toelaatbare verwarming van de rotor, de begrenzingen van koppel en toerental. Net als bij regeling door variatie van de statorspanning is het rendement slecht bij lage toerentallen, door de dissipatie in R_l. Voor grote vermogens kan deze energie worden afgevoerd door terugvoeding in het net [6].

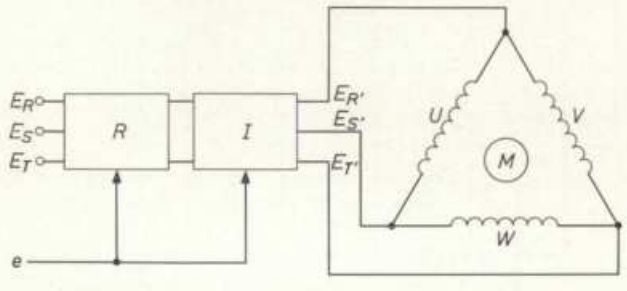


Fig. 7. Schematische voorstelling van de besturing van een inductiemotor door middel van verandering van de statorfrequentie. Het 50-Hz-draaistroomnet (E_R, E_S, E_T) wordt, met behulp van de gelijkrichter R en de omzetter I, omgezet in een nieuw draaistroomnet ($E_{R'}$, $E_{S'}$, $E_{T'}$) met variabele frequentie en aangepaste spanning. De met de frequentie meevariërende motorspanning wordt verkregen door R en I beide met het regelsignaal e te besturen.

Verandering van de netfrequentie

Uit formules (1) en (2) volgt dat n kan worden veranderd door variatie van de netfrequentie ω. Om bij toeneming van ω dezelfde waarde van T_k te behouden, moet hierbij de netspanning mee veranderd worden (formule 8). Het principe van deze regeling is aangegeven in *fig. 7*: de netspanning wordt eerst gelijkgericht met een regelbare gelijkrichter (R), waarvan het uitgangssignaal door een omzetter (I) weer wordt omgezet in een draaistroom, nu met variabele frequentie. Het regelsignaal e bestuurt hierbij zowel de gelijkrichter als de omzetter, om een met de uitgangsfrequentie meelopende motorspanning te krijgen.

Voor deze methode is een vrij groot aantal thyristors nodig [7]. Hierdoor wordt dit systeem pas aantrekkelijk bij motorvermogens boven 1 pk; door gebruik te maken van een motor me kleine s_k (kooiankermotor) kan hierbij een kleine slip en dus een goed rendement worden verkregen.

Regeling van de bandsnelheid van bandopnemers

Bij professionele bandopnemerinstallaties mag de bandsnelheid niet meer dan $\pm 1^0/_{00}$ van de nominale waarde afwijken, waardoor hoge eisen worden gesteld aan de gelijkmatigheid van het bandtransport. Het transport van de band wordt verkregen door deze met een rubberrol tegen een nauwkeurig bewerkte as, de zg. toonas, te drukken. De toonas wordt in de regel gedre-

[3] W. J. Gibbs, Induction and synchronous motors with unlaminated rotors, J. IEE **95-II**, 411-420, 1948.

[4] P. L. Alger, G. Angst en W. M. Schweder, Saturistors and low starting current induction motors, IEEE Trans. Power App. Syst., juni 1963, blz. 291-298.

[5] Een interessante variant op deze methode ontstaat bij gebruik van een variabele schakelfrequentie en een vaste verhouding van T_1 en T_2. Het is hierbij mogelijk het toerental van de motor te synchroniseren met de schakelfrequentie. Voor een nadere beschrijving van dit systeem wordt verwezen naar J. Lemmrich, Der synchronisierte Induktionsmotor, ETZ **A 85**, 724-726, 1964.

[6] L. Abraham en U. Patzschke, Pulstechnik für die Drehzahlsteuerung von Asynchronmotoren, AEG-Mitt. **54**, 133-140, 1964.

[7] D. A. Bradley, C. D. Clarke, R. M. Davis en D. A. Jones, Adjustable-frequency invertors and their application to variable-speed drives, Proc. IEE **111**, 1833-1846, 1964.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

ven door een, relatief kostbare, synchrone motor, waarbij door poolomschakeling van de statorwikkeling twee verschillende bandsnelheden kunnen worden verkregen (b.v. 38 en 19 cm/s).

Een andere oplossing is mogelijk door toepassing van een met thyristors geregelde inductiemotor. De werking van dit systeem volgt uit het in *fig. 8* afgebeelde schema.

Uit fig. 9 valt af te leiden dat de geleidingshoek φ bepaald wordt door de laadstroom van C_1, en dus afhangt van R_2 en de basisspanning van Tr_1. Deze spanning is het verschil tussen de referentiespanning (middencontact van R_3) en de door G geleverde gelijkspanning E_g welke evenredig is met het toerental. Zo ontstaat er een toerentalregeling van de motor. Het gewenste toerental wordt ingesteld met de potentiometer R_3, ter-

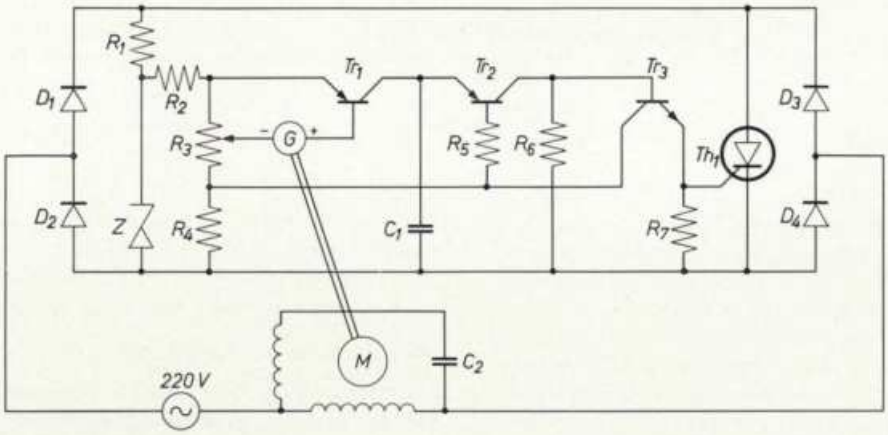


Fig. 8. Eenvoudige toerentalregeling van een inductiemotor door middel van een thyristor Th_1. Het motortoerental wordt met de tachogenerator G gemeten, terwijl het gewenste toerental wordt ingesteld met de potentiometer R_3. Het op de basis van transistor Tr_1 aanwezige signaal, dat de snelheidsfluctuaties bevat, regelt via triggerschakeling Tr_2, Tr_3 de geleidingshoek van Th_1, en daarmee het motorkoppel.

Bij niet-geleidende thyristor Th_1 staat de gelijkgerichte netspanning over de gelijkspanningszijde van de bruggelijkrichter gevormd door D_1 t/m D_4. Een deel van deze spanning dient, na begrenzing door de zenerdiode Z, als voedings- en synchronisatiespanning voor het ontsteekcircuit. De thyristor dooft zelfstandig bij het nul worden van de brugstroom, waarna de zenerspanning in korte tijd de waarde E_z bereikt (*fig. 9*). Over de condensator C_1 ontstaat nu door lading vanuit de als stroombron fungerende transistor Tr_1 een zaagtandspanning. Zodra deze spanning groter wordt dan de basisspanning van transistor Tr_2, wordt de door Tr_2 en Tr_3 gevormde *PNP-NPN*-schakelaar gesloten, hetgeen C_1 ontlaadt over R_7. Hierdoor ontsteekt de thyristor, en deze blijft geleiden totdat bij de eerstvolgende nuldoorgang van de brugstroom het proces zich herhaalt.

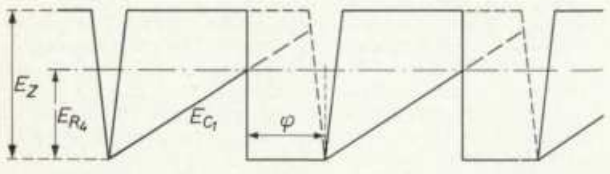


Fig. 9. De besturing van de geleidingshoek φ met behulp van het regelsignaal. De zaagtandspanning E_{C1} wordt gestart bij het doven van de thyristor (zie fig. 8) en heeft een helling evenredig met de snelheidsfout (basis van Tr_1). De thyristor wordt ontstoken wanneer E_{C1} het vaste niveau E_{R4} bereikt.

wijl de nauwkeurigheid waarmee dit toerental in belaste toestand gehandhaafd wordt, afhangt van de kringversterking van het regelsysteem. Deze versterking is eenvoudig in te stellen met R_2. De tachogenerator G is een borstelloze, direct met de motoras gekoppelde wisselspanningsgenerator, uitgerust met een ferroxdure rotor en een vijffazige statorwikkeling. De verkregen wisselspanning wordt gelijkgericht met de in *fig. 10* afgebeelde gelijkrichtschakeling, welke een zeer geringe rimpel oplevert.

Volgens dit systeem is met een tweefazen-inductie-

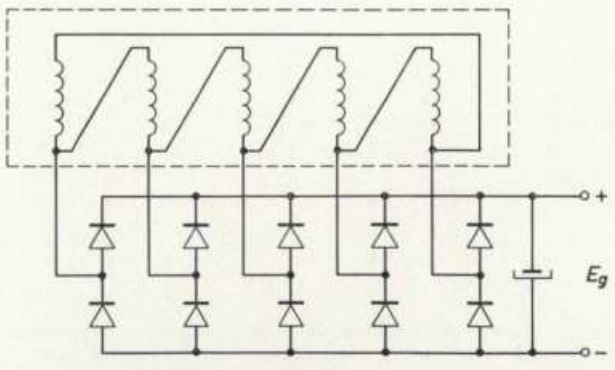


Fig. 10. Detail van de tachoschakeling. De borstelloze tachogenerator heeft een permanent gemagnetiseerde ferroxdure rotor en een vijffazige statorwikkeling. Na gelijkrichting van de statorspanningen met de gelijkrichtbrug ontstaat er een met het toerental evenredige gelijkspanning met een kleine rimpel.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

motor met vierpolige stator een regeling gerealiseerd waarbij het toerental een factor 50 gevarieerd kan worden.

Het gedrag als aandrijving voor een bandopnemer is onderzocht met het loopwerk van een studiobandopnemer type EL 3501/02, waarvan de normaal aanwezige synchrone motor werd vervangen door de geregelde inductiemotor. De fluctuaties van de bandsnelheid werden op drie verschillende manieren gemeten: a) in een reeks octaafbanden van 5 tot 320 Hz, b) met een vlakke frequentiekarakteristiek van 0,4 tot 300 Hz, c) met een frequentiekarakteristiek ter compensatie van de gevoeligheid van het menselijk oor voor fluctuaties met verschillende frequenties. De gemeten top-top-waarden van de snelheidsfluctuaties zijn, in $^0/_{00}$ van de nominale snelheid, weergegeven in *tabel I*. Voor de professioneel gebruikelijke bandsnelheden van 38 en 19 cm/s blijken de gemeten fluctuaties ruim onder de toelaatbare top-top-grens van $2^0/_{00}$ te liggen (gemeten met gehoorkromme).

Tabel I. Snelheidsfluctuaties (top-top-waarden in $^0/_{00}$ van de nominale snelheid) bij de aandrijving van een bandopnemer met het systeem van fig. 8.

bandsnelheid	38	19	9,5	4,75	cm/s
toerental motor	1000	500	250	125	omw/min
frequentieband					
5- 10 Hz	0,5	0,72	1,16	0,8	
10- 20	0,4	0,8	0,9	0,6	
20- 40	0,4	0,9	0,72	1,1	
40- 80	0,56	0,9	1,4	1,8	
80-160	1	1,4	2,4	2,4	
160-320	1,3	1,9	3	3,4	
0,4-300	2	3,2	4,8	8,4	
met gehoorkromme	0,6	1	2	4	

regelde motor oplevert. De toeneming van de bandspanning veroorzaakt een toeneming van het belastend koppel van de geregelde inductiemotor, en door de eindige kringversterking van het snelheidsregelsysteem een langzame afneming van de bandsnelheid. Bij de nominale bandsnelheid van 19 cm/s bleek deze variatie maximaal $2^0/_{00}$ over de gehele haspel te bedragen. Dit verschijnsel is een bekende eigenschap van snelheidsregelingen, waarbij het regelsignaal evenredig is met de snelheidsfout. Het kan worden vermeden door in plaats van de snelheidsregeling een fazeregeling toe te passen.

Praktisch is deze te realiseren door van de motoras een uitgangsfrequentie f_o af te leiden welke evenredig is met het toerental (b.v. met behulp van een gatenschijf en een fotodetector). Vergelijking van deze frequentie met een vaste referentiefrequentie f_i door middel van een fazediscriminator levert dan een regelsignaal dat overeenkomt met het fazeverschil tussen f_i en f_o. Voert men dit fazefoutsignaal via een netwerk met proportionele en differentiërende werking [8] toe aan de basis van Tr_1 in fig. 8, dan ontstaat weer een stabiel regelsysteem. De tachogenerator kan nu gemist worden, terwijl een langzaam variërende motorbelasting een verwaarloosbare invloed heeft op het toerental (bij een constante belasting wordt de snelheidsfout nul). Bij toepassing in een bandopnemer heeft dit systeem nog het voordeel dat door deling van f_i of f_o de bandsnelheid nauwkeurig met een factor 2^m gewijzigd kan worden, overeenkomstig de voor bandopnemers gestandaardiseerde reeks snelheden.

Fig. 11 geeft het blokschema van een op deze wijze in dit laboratorium gerealiseerde aandrijving. De referentiegenerator levert de met een kristal gestabiliseerde frequentie f_i aan de fazediscriminator. Op de motoras

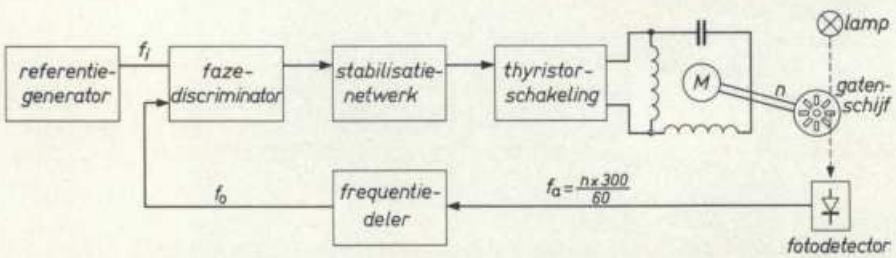


Fig. 11. Blokschema van een toerentalregeling met behulp van een fazediscriminator. De referentiegenerator levert een met een kwartskristal gestabiliseerde referentiefrequentie f_i, welke door de fazediscriminator wordt vergeleken met de gedeelde asfrequentie $f_o = 2^{-m} f_a$. Het fazefoutsignaal bestuurt via stabilisatienetwerk en thyristorschakeling de inductiemotor.

Gedurende het lopen van de band ontstaat door de langzame afneming van de diameter van de rol band aan de afspoelzijde een overeenkomstige toeneming van de bandspanning, ten gevolge van het vrijwel constante koppel van de motor welke de afspoelhaspel drijft. Dit koppel is noodzakelijk om de band gespannen te houden, waarbij de bandspanning een belasting van de gebevindt zich een gatenschijf met 300 gaten, welke via een foto-detectorsysteem een spanning levert met de frequentie

$$f_a = \frac{n}{60} 300 \text{ Hz}. \qquad \ldots\ldots (14)$$

[8] M. van Tol, Toepassing van regeltheorie op regelkringen met lineaire elementen, Philips techn. T. **23**, 79-88, 1961.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Door deze toe te voeren aan de frequentiedeler met deelfactor 2^m, krijgt men f_o:

$$f_o = \frac{1}{2^m}\frac{n}{60} 300 \text{ Hz}. \quad . . \quad (15)$$

Het uitgangssignaal van de fazediscriminator gaat via het stabilisatienetwerk en fungeert dan als regelsignaal voor een thyristor-stuurcircuit volgens fig. 8. Door de werking van het regelsysteem wordt f_o gelijk gemaakt aan f_i. De bandsnelheid volgt dan uit de formule:

$$v = \frac{2^m \pi D f_i}{300} \text{ cm/s}, \quad . . . \quad (16)$$

waarbij D de diameter is (in cm) van de as welke de band transporteert.

Tabel II. Als tabel I, maar met het systeem van fig. 11 (fazeregeling in plaats van snelheidsregeling).

bandsnelheid / toerental motor / frequentieband	76	38	19	9,5	4,75	2,4 cm/s
	2000	1000	500	250	125	62,5 omw/min
0,4-300 Hz	1,4	1,4	1,8	2,2	4,2	6
met gehoorkromme	0,5	0,7	1,2	1,4	3	3

Door toepassing van een tweepolige motor konden met dit systeem de zes standaard-bandsnelheden van 2,4 t/m 76 cm/s op een studioloopwerk type EL 3501/02 verkregen worden.

De gemeten fluctuaties van de diverse bandsnelheden zijn weergegeven in *tabel II*. Kortheidshalve zijn alleen de meetresultaten overeenkomend met een vlakke frequentiekarakteristiek van 0,4 tot 300 Hz en met gehoorkromme vermeld. De opgegeven getallen zijn de gemeten top-top-waarden van de snelheidsfluctuaties in $^0/_{00}$ van de nominale bandsnelheid. Door vergelijking met de waarden uit tabel I valt te constateren dat, vooral bij lage bandsnelheden, de snelheidsfluctuaties aanzienlijk gereduceerd zijn.

Evenals het eenvoudige systeem van fig. 8 is de in fig. 11 afgebeelde aandrijving volledig getransistoriseerd, waarbij het merendeel der schakelingen werd uitgevoerd met standaardbouwstenen (Icoma Circuit Blocks).

Heeft men verscheidene bandopnemerinstallaties met aandrijvingen volgens fig. 11 (b.v. in een studio), dan kan men de referentiefrequentie f_i betrekken uit één gemeenschappelijke referentiegenerator, om de onderlinge snelheidsafwijkingen zo klein mogelijk te maken.

Doordat de gemiddelde bandsnelheid bepaald wordt

Fig. 12. Gietcentrifuge waarvan het toerental door een programmaregeling met een thyristor wordt geregeld. De draaitafel is voorzien van nokken voor het opleggen van vierkante glasplaten (drie formaten). Alle regelorganen zijn ondergebracht op het schuine frontpaneel. Met behulp van de regelknop in de rechteronderhoek (*Temp.*) kan een in het deksel ondergebracht verwarmingselement geregeld worden, dat dient voor het drogen van de gegoten emulsielaag.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

door de gemiddelde frequentie van het kwartskristal, bereikt men met een systeem volgens fig. 11 een betere stabiliteit dan bij installaties met synchrone motoren, waarbij de snelheid afhangt van de netfrequentie.

Aandrijving van een gietcentrifuge

Een andere toepassing van de met thyristors geregelde inductiemotor die in dit laboratorium is gerealiseerd, is de in *fig. 12* afgebeelde centrifuge voor het gieten van lichtgevoelige emulsies op vlakke glasplaten. Deze platen worden gebruikt voor het vervaardigen van fotomaskers voor de fabricage van geïntegreerde schakelingen [9].

weging, door borstelwrijving en rotorsleuven. Dit wordt vermeden bij toepassing van een inductiemotor met massief ijzeren rotor. De in fig. 12 afgebeelde gietcentrifuge is voorzien van een vierpolige motor van dit type, welke de draaitafel (diameter 30 cm) direct drijft. Het toerental van de motor wordt geregeld met een toerentalregeling volgens het principe van fig. 8, welke o.a. is uitgebreid met een programmaschakeling waarmee met constante versnelling een gegeven toerentalgebied kan worden doorlopen.

Het volledige schema is afgebeeld in *fig. 13*, waaruit blijkt — gelet op de grote variatie van regelmethodes die hiermee ter beschikking staan — dat met een relatief

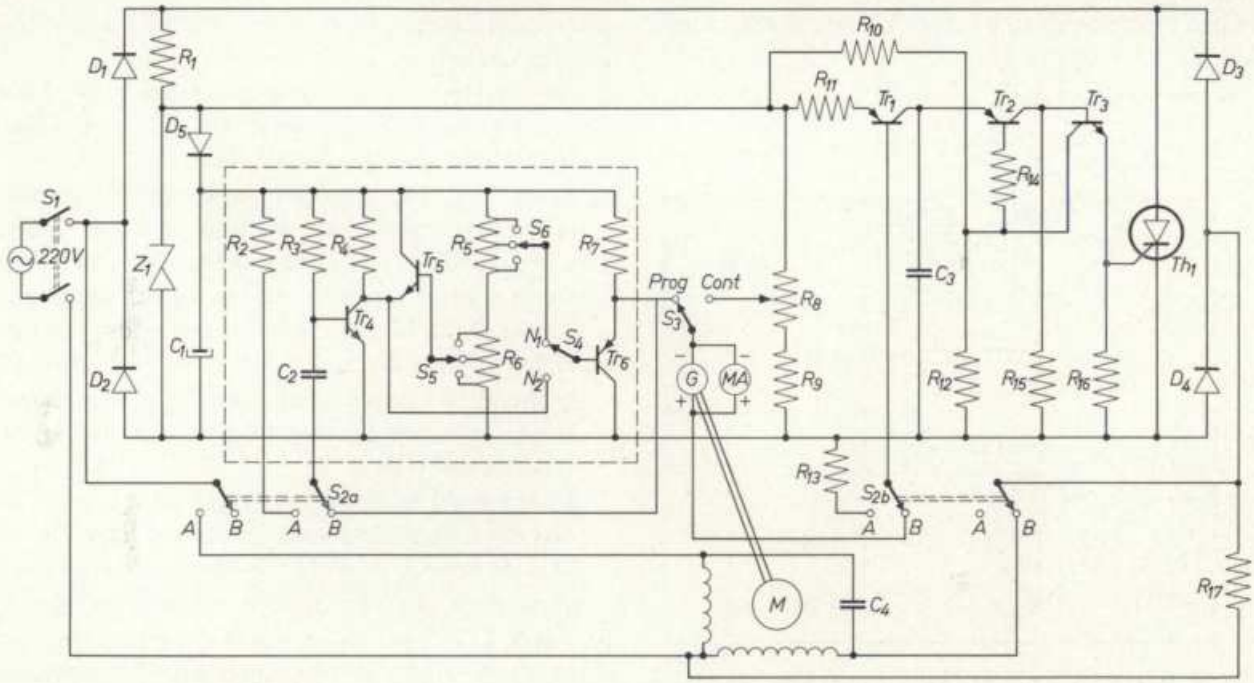


Fig. 13. Volledig schema van de regeling voor de gietcentrifuge. De schakeling met de transistors Tr_1, Tr_2, Tr_3 is identiek met de schakeling van fig. 8. Met behulp van de Miller-integratorschakeling Tr_4, Tr_5, Tr_6 (binnen de streeplijn) wordt een programmaregeling van het toerental gerealiseerd. Hiermee is het mogelijk het toerental met constante versnelling te laten oplopen van N_1 (20-100 omw/min) tot N_2 (100-1000 omw/min).

Deze gietmachine berust op het uit de druktechniek bekende „Schleuder"-principe voor het opbrengen van gelijkmatige inktlagen. De gietvloeistof wordt hierbij opgebracht in het midden van een vlakke, roterende plaat, waarbij door de centrifugale werking een gelijkmatige uitvloeiing over de plaat optreedt.

Onregelmatigheden in de gegoten laag kunnen hierbij ontstaan door inhomogeniteit van de gietvloeistof en excentrisch gieten, of door onregelmatige rotatie van de plaat bij gieten en uitcentrifugeren. Speciaal bij relatief lage gietsnelheid (met een rotatiesnelheid tot 20 omw/min) is het moeilijk een regelmatige rotatie van de plaat te krijgen. Bij de oorspronkelijk voor de aandrijving van de draaitafel gebruikte universele motor ontstond bij lage toerentallen een schokkende beklein aantal onderdelen kan worden volstaan. Het gieten gebeurt bij een laag toerental N_1 (in te stellen met S_6 van 20 tot 100 omw/min; S_{2a} en S_{2b} in stand B). Is het gietproces voltooid, dan wordt de draaitafel door omschakeling van S_4 eenparig versneld naar het eindtoerental N_2 (in te stellen van 100 tot 1000 omw/min met S_5). Hiertoe wordt een zaagtandvormige stuurspanning uit een Miller-integrator (Tr_4, Tr_5, Tr_6) via de tachogenerator G toegevoerd aan de basis van de stuurtransistor Tr_1. Voor een versnelling van 20 tot 1000 omw/min is ongeveer een minuut nodig. Behalve programmaregeling van het toerental is, met behulp van R_8, ook een continue instelling met de hand mogelijk.

[9] Zie b.v. A. Schmitz, Kristalschakelingen, Philips techn. T. **27**, 152-159, 1965/66 (no. 5/6).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Het ingestelde toerental is steeds afleesbaar op de met G parallel geschakelde meter (MA), welke in omw/min geijkt is.

Het afremmen van de draaitafel geschiedt elektrisch door omkering van het motordraaiveld (S_{2a} en S_{2b} in stand A).

Met het beschreven apparaat bleek het mogelijk lichtgevoelige emulsies te gieten in laagdikten tot enige microns, met een tolerantie van $\pm 4\%$.

Omkeerbare regeling met twee thyristors

Omkeerbare regelingen van kleine inductiemotoren worden veel toegepast in instrumentatie-servosystemen of positioneringssystemen, waarbij b.v. een klep of as in zijn beweging of stand moet kunnen worden omgekeerd.

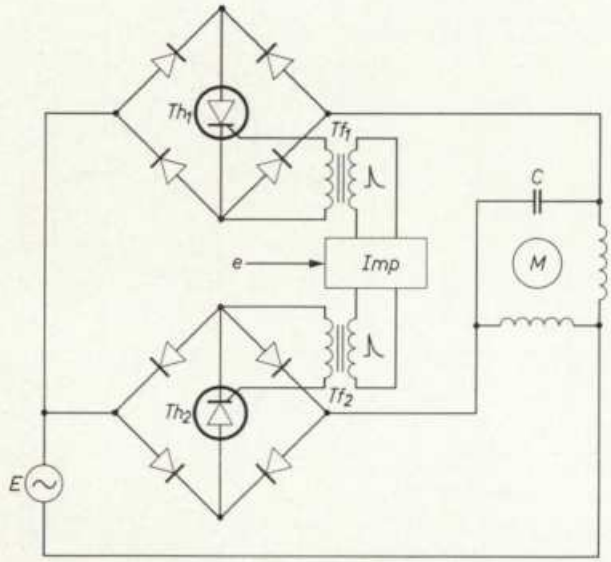


Fig. 14. Principe van een omkeerbare regeling voor een tweefazen-inductiemotor met bedrijfscondensator (C). Met behulp van de tweede thyristor Th_2 kan de draairichting van het statordraaiveld worden omgekeerd. De thyristors worden ontstoken met behulp van impulsen uit de gemeenschappelijke impulsgenerator (Imp), via scheidingstransformatoren Tf_1 en Tf_2. De ontsteekmomenten worden afgeleid van het regelsignaal e, dat evenredig is met de regelafwijking van de te regelen grootheid.

Een omkeerbare regeling voor een tweefazen-inductiemotor met bedrijfscondensator is realiseerbaar volgens het in *fig. 14* aangegeven principe. Hierbij wordt nog een tweede thyristor toegepast. Deze (Th_2) bevindt zich eveneens in de gelijkstroomtak van een bruggelijkrichter, welke het net verbindt met de andere zijde van de condensator. Met behulp van deze tweede brug kan de draairichting van het statordraaiveld, en dus het koppel, worden omgekeerd. Vanwege het spanningsverschil tussen de katodes van de thyristors worden de ontsteekimpulsen uit de impulsgenerator (Imp) via kleine scheidingstransformatoren (Tf_1 en Tf_2) aan Th_1 en Th_2 toegevoerd. Werd deze schakeling uitgevoerd met thyratrons in plaats van thyristors, dan zouden ook nog de gloeispanningsbronnen afzonderlijk moeten worden uitgevoerd.

Met dezelfde benamingen als gebruikelijk voor balansversterkers kan men nu de volgende instellingen onderscheiden voor Th_1 en Th_2 (*fig. 15*).

1) Klasse AB. De ontsteekimpulsen van de impulsgenerator (Imp) worden aan beide thyristors toegevoerd indien het analoge regelsignaal e, dat weer wordt afgeleid van de regelafwijking van de geregelde grootheid, binnen een klein gebied om nul verandert. Buiten dit gebied werkt òf Th_1 òf Th_2, afhankelijk van de polariteit van e. De geleidingshoeken φ_1 en φ_2 zijn lineaire functies van e, en kunnen variëren van 0 tot π.
2) Klasse B. Afhankelijk van de polariteit van e worden de ontsteekimpulsen toegevoerd aan Th_1 òf Th_2. De hoeken φ_1 en φ_2 zijn lineaire functies van e en variëren van 0 tot π. Bij $e = 0$ geldt $\varphi_1, \varphi_2 = 0$.
3) Klasse C. Th_1 of Th_2 komt pas in werking wanneer $|e|$ groter wordt dan een bepaalde drempelwaarde Δe, waarna de geleiding van Th_1 of Th_2 ingezet wordt met een beginhoek α. De waarde van Δe bedraagt ongeveer 1 % van de maximale uitsturing e_{max}. De hoeken φ_1 en φ_2 zijn weer lineaire functies van e en variëren nu tussen α en π.

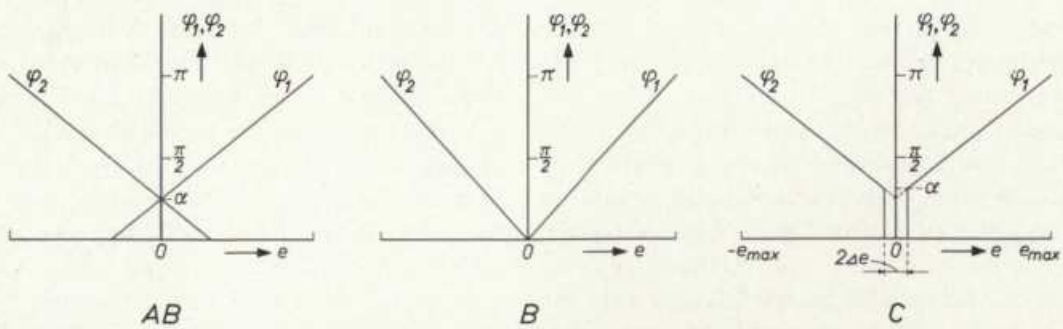


Fig. 15. De verschillende instellingen voor een omkeerbare regeling met twee thyristors. Het verloop van de geleidingshoeken φ_1, φ_2 der beide thyristors als functie van het regelsignaal e is afgebeeld voor de instellingen volgens klasse AB, B en C (overeenkomstig de instellingen van balansversterkers). In klasse AB werken bij kleine $|e|$ beide thyristors tegelijk.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

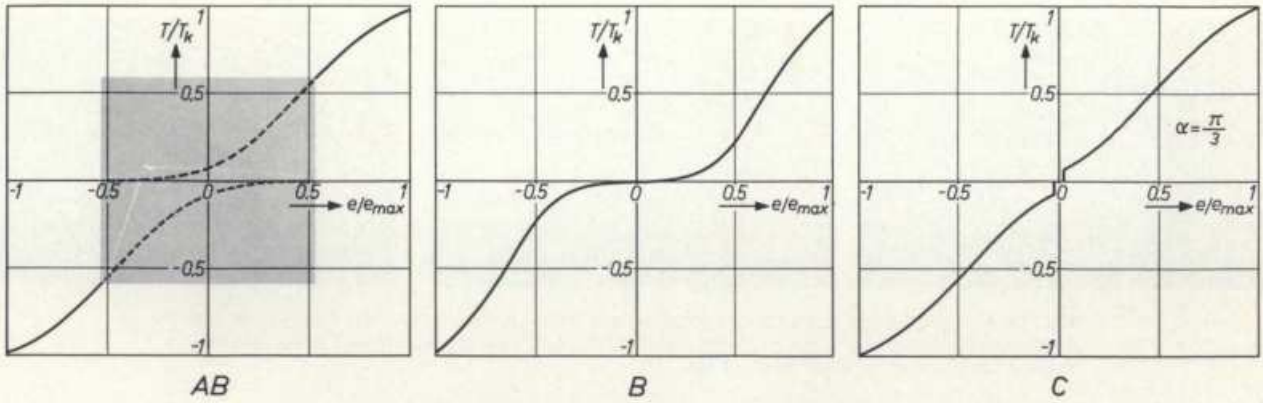


Fig. 16. De voor verschillende instellingen resulterende regelkarakteristiek van de omkeerbare regeling volgens fig. 15. Klasse AB geeft een sterk vervormde regelkarakteristiek door gelijktijdige werking van beide thyristors bij kleine waarden van het regelsignaal. Bij klasse B wordt dit vermeden, doch er ontstaat een vlak gebied rond de oorsprong (zie ook fig. 5). Klasse C resulteert in een betere lineariteit, met een kleine discontinuïteit in de oorsprong. De getekende karakteristiek geldt voor een beginhoek $\alpha = \pi/3$.

Het effect van deze verschillende instellingen werd onderzocht met behulp van een vierpolige motor met massief ijzeren rotor ($s_k \approx 1$) in een schakeling volgens fig. 14. De resulterende regelkarakteristieken ziet men in *fig. 16*. Bij klasse-AB-instelling treedt binnen het geschaduwde gebied een sterk vervormde, discontinue regelkarakteristiek op. Dit wordt veroorzaakt door het gelijktijdig werken van Th_1 en Th_2 bij kleine waarden van het regelsignaal, waardoor de condensator C wordt kortgesloten. Bij klasse-B-instelling vinden we weliswaar een continue, monotoon verlopende regelkarakteristiek, doch een voor een omkeerregeling ongewenst vlak verloop om de oorsprong. Bij kleine waarden van e is de steilheid van de regelkarakteristiek dan het kleinst, waardoor de regeling juist in het werkgebied (om $e = 0$) de kleinste nauwkeurigheid heeft. De in fig. 16*c* afgebeelde karakteristiek voor de klasse-C-instelling vertoont een betere lineariteit en is daarom voor deze regeling het meest geschikt, ondanks een kleine discontinuïteit in de oorsprong.

De dynamische eigenschappen van deze omkeerbare regeling (ingesteld in klasse C) werden onderzocht met de in *fig. 17* schematisch weergegeven opstelling. De stapfunctie-responsie van het koppel (met geblokkeerde as) werd gemeten met de dynamische koppelmeter *DT* en zichtbaar gemaakt op de oscillograaf. De frequentieresponsie werd op dezelfde manier onderzocht met behulp van een sinusvormig regelsignaal.

De responsie op een stapvormig regelsignaal is weergegeven in *fig. 18a*. De rimpel op het koppel is relatief hoogfrequent en verdwijnt bij weergave via een laagdoorlatend filter voor 0-80 Hz. Het aanstijgen en uitslingeren van het koppel zijn dan beter zichtbaar (fig. 18*b*). Bij het bepalen van de stijgtijd van het koppel uit fig. 18*b* moet dan wel de stijgtijd van het filter (fig. 18*c*) in mindering worden gebracht. Men vindt dat de tijd welke nodig is om 90% van de eindwaarde van het koppel te bereiken minder is dan 20 ms.

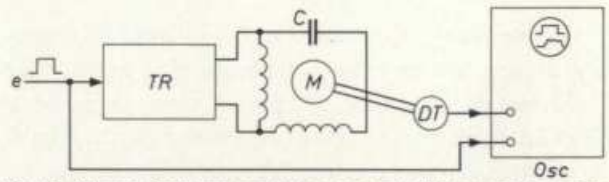
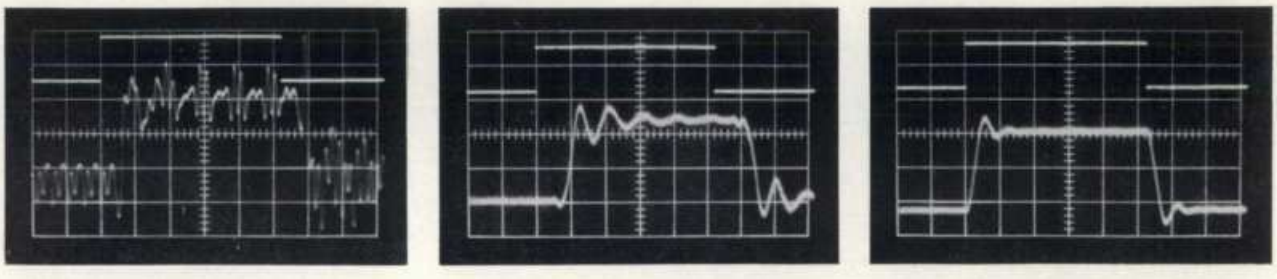


Fig. 17. Schematische weergave van een opstelling voor de meting van het dynamisch aanloopkoppel. De met thyristors uitgevoerde regeleenheid *TR* wordt bestuurd met een stap- of sinusvormig regelsignaal. De overeenkomstige responsie van het koppel *T* wordt met de dynamische koppelmeter *DT* zichtbaar gemaakt op de oscillograaf, tegelijk met het gebruikte regelsignaal.



a *b* *c*

Fig. 18. Oscillogrammen van het koppel (met geblokkeerde as) voor een blokvormig regelsignaal, waardoor het koppel stapsgewijs van $-0{,}75\ T_k$ tot $+0{,}75\ T_k$ veranderd wordt. De breedte van een hokje komt overeen met 20 ms. *a*) Verloop van het koppelsignaal; de gesuperponeerde rimpel is afkomstig van het inschakelen van de thyristors. *b*) Hetzelfde signaal via een laagdoorlatend filter voor 0-80 Hz om het gemiddelde koppel zichtbaar te maken. *c*) Inschakelverschijnsel van het filter alleen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

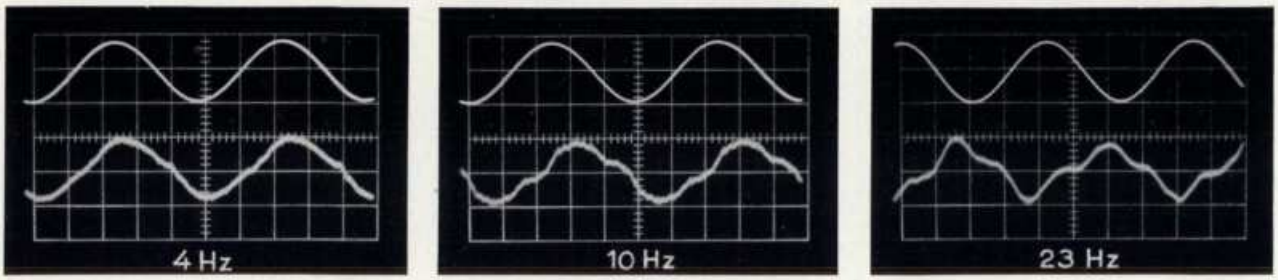


Fig. 19. Het gedrag van het aanloopkoppel bij gebruik van een sinusvormig regelsignaal met een frequentie van 4 Hz, 10 Hz en 23 Hz. Het met het koppel evenredige signaal is weergegeven via een laagdoorlatend filter voor 80 Hz.

De responsie op een sinusvormig regelsignaal van respectievelijk 4, 10 en 23 Hz is (via het filter) weergegeven in *fig. 19*. Ter vergelijking is, als in fig. 18, het regelsignaal zelf ook weergegeven. De optredende fazeverschuiving tussen regelsignaal en koppel bedraagt (na aftrek van de filterfazeverschuiving):

f (Hz)	φ (graden)
4	22
10	37
23	86

De overbrengingsfunctie van het systeem bij toepassing in een omkeerbare toerentalregeling werd onderzocht met de schakeling van *fig. 20*. Door tegenkoppeling van de met het toerental evenredige tachospanning E_o ontstaat een toerentalregeling met de complexe overbrengingsfunctie [8] (gesloten regelkring):

$$E_o/E_i = A. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

E_i is hierbij de referentiespanning overeenkomend met het gewenste toerental en treedt op als ingangssignaal, terwijl E_o het uitgangssignaal is overeenkomend met het astoerental. Uit de door (17) gedefinieerde overbrengingsfunctie voor de gesloten regelkring volgt de overeenkomstige overbrengingsfunctie bij geopende kring G:

$$G = \frac{E_o}{E_i - E_o} = \frac{A}{1 - A}. \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

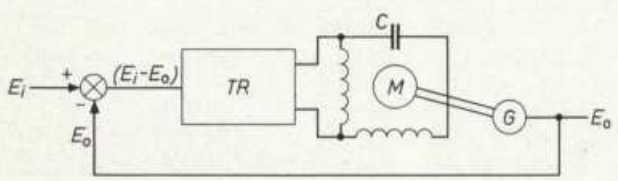


Fig. 20. Schematische voorstelling van de omkeerbare thyristorbesturing (*TR*), toegepast in een toerentalregelsysteem. Door tegenkoppeling van het met het toerental evenredige signaal E_o uit de tachometer G ontstaat een toerentalregeling (vgl. fig. 8), met de overbrengingsfunctie $A = E_o/E_i$.

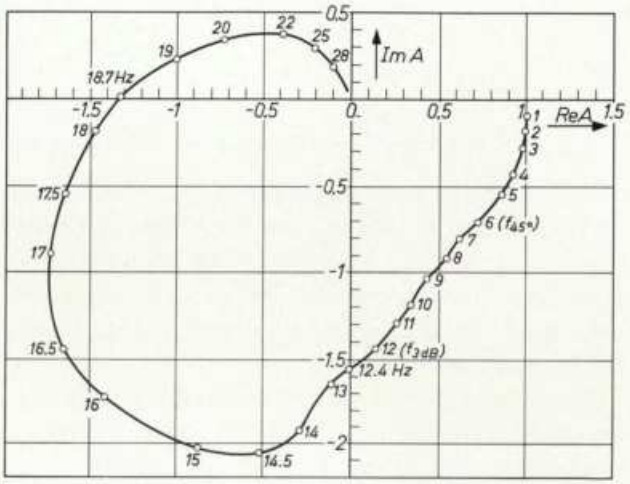


Fig. 21. Polair diagram van de complexe overbrengingsfunctie A (met gesloten kring), bij 1000 omw/min, voor de in fig. 20 afgebeelde toerentalregeling. De frequentie f_{3dB} van de overbrengingsfunctie ligt bij 12 Hz.

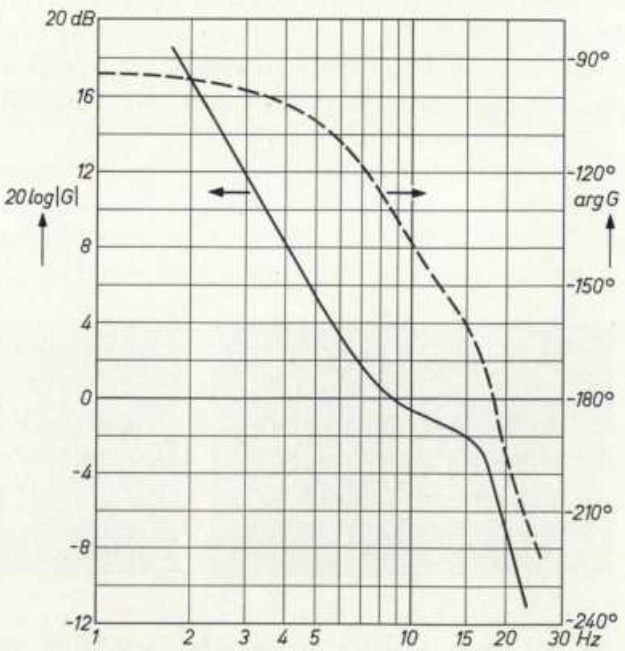


Fig. 22. Amplitude- en fazeverloop van de overbrengingsfunctie G bij geopende kring.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Deze functies werden voor verschillende frequenties gemeten bij een astoerental van 1000 omw/min. *Fig. 21* is het polaire diagram van A. De frequentie f_{3dB} waarbij A een afwijking van 3 dB vertoont ten opzichte van de waarde bij $f = 0$, bedraagt 12 Hz, terwijl de fazehoek van A de waarde 45° bereikt bij $f_{45} = 6$ Hz. Deze getallen geven een indruk van de maximaal toelaatbare variatiesnelheid van E_i waarbij E_o nog een redelijke benadering van E_i is. Door toepassing van een geschikt stabilisatienetwerk (zie fig. 11) kunnen de genoemde frequenties verhoogd worden.

De berekening van een dergelijk netwerk kan worden uitgevoerd aan de hand van de overbrengingsfunctie bij geopende kring (G), volgens bekende methodes [8]. *Fig. 22* toont het verloop van amplitude en faze van G als functie van de frequentie (Bode-diagram). De frequentie waarbij $|G|$ de 0-dB-lijn snijdt (de zg. cross-over-frequentie) is een maat voor de dynamische eigenschappen van het systeem. Volgens fig. 22 bedraagt deze frequentie 8,5 Hz.

Samenvatting. Met behulp van thyristors is het mogelijk op eenvoudige wijze koppel of toerental van een inductiemotor te regelen. Bij de toepassing van schakelingen welke berusten op variatie van de statorspanning ontstaan bijzonder eenvoudige regelsystemen, die slechts één thyristor behoeven te bevatten. Bij lage toerentallen (grote slip) wordt het rendement slecht. De hierbij optredende dissipatie in de rotor is oorzaak dat de regelmethode normaal slechts voor motoren met een vermogen tot ca. 100 W kan worden toegepast. In principe kan men de methode ook voor grotere vermogens toepassen bij gebruik van geforceerde motorkoeling. Bij de behandelde regelsystemen is gebruik gemaakt van tweefazen-inductiemotoren (met bedrijfscondensator), met relatief hoge rotorweerstand (maximaal koppel ongeveer gelijk aan het aanloopkoppel). Deze motoren zijn toegepast in de aandrijving van een bandopnemer met een toerentalgebied van 1 : 32 en in een laboratoriumcentrifuge met een toerentalgebied van 1 : 50. In beide gevallen bleek de toepassing van de geregelde inductiemotor tot betere resultaten te leiden dan met de oorspronkelijk toegepaste synchrone of universele motoren het geval was. Door gebruik van een tweede thyristor worden omkeerbare regelingen verkregen; bij een onderzoek van de diverse instellingsmogelijkheden hiervan blijkt de instelling volgens de zg. klasse C het best te voldoen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Dichtheidsmeting aan kleine deeltjes

Bij het onderzoek van de vaste stof is vaak een redelijk nauwkeurige kennis van de dichtheid noodzakelijk. Voor de meting van deze grootheid aan poeders en grote deeltjes staan pyknometrische methodes ter beschikking. In het geval van een enkel klein deeltje brengt men dit in een vloeistof waarvan de dichtheid gevarieerd wordt door mengen met een andere vloeistof, tot het deeltje juist blijft zweven. Geschikte vloeistoffen zijn:

CCl_4 - CBr_4	1,59 - 2,96 g/cm³
CCl_4 - CJ_4	1,59 - 3,32 „
Thoulet (K_2HgJ_4 in water)	1 - 3,19 „
Rohrbach ($BaHgJ_4$ „ „)	1 - 3,59 „
Clerici A (Tl-malonaat-formiaat 1:1 en water)	1 - 4 „
Clerici B (Tl-fluoride-formiaat en water)	1 - 5,4 „

Hieruit blijkt dat de methode gebruikt kan worden voor dichtheden kleiner dan 5,4 g/cm³.

Hoewel het beginsel van de methode eenvoudig en algemeen bekend is, blijkt er enige schroom te bestaan om ze toe te passen, vooral voor de grote dichtheden. Aangezien wij de methode sinds vele jaren met goed gevolg gebruiken, min of meer als routinemethode, leek het ons nuttig hier een korte beschrijving van onze werkwijze te geven [1].

Wanneer de deeltjes kleiner dan 0,2 mm zijn, kunnen zich moeilijkheden voordoen door convectiestromen als gevolg van temperatuurverschillen in de vloeistof. Deze moeilijkheden worden vermeden door het deeltje en de vloeistof in een buisje met een diameter van 1 mm of minder te plaatsen. Hierdoor wordt het effect van de convectie voldoende verkleind. Het deeltje wordt waargenomen met een sterke loep of een microscoop. De vloeistof wordt op de gewenste temperatuur gehouden door het buisje te plaatsen in de damp van een geschikt gekozen kokende vloeistof. De dichtheid van de vloeistof wordt ingesteld door kleine hoeveelheden van een van de componenten van het mengsel toe te voegen tot het deeltje juist zweeft in de vloeistof. Om een homogeen mengsel te verkrijgen, is roeren noodzakelijk; zie hieronder. De uiteindelijke dichtheid van de vloeistof kan zeer gemakkelijk bepaald worden door het buisje een U-vorm te geven en een van de benen van de U te verbinden met een andere U-buis, waarin zich water bevindt (*fig. 1*). Wanneer de druk in de verbindingsbuis tussen beide U's verhoogd of verlaagd wordt, treedt in elke U een niveauverschil van de vloeistof in de beide benen op. Uit de elementaire hydrostatica volgt dat het produkt van niveauverschil en dichtheid voor beide U's gelijk is. Hierdoor kan de dichtheid berekend worden uit de waargenomen niveauverschillen h_1 en h_2.

De vloeistof in het buisje wordt geroerd door de druk in de verbindingsbuis enige malen te verhogen en te verlagen: dit brengt de vloeistof tijdelijk in de verwijdingen aan het boveneinde van de U.

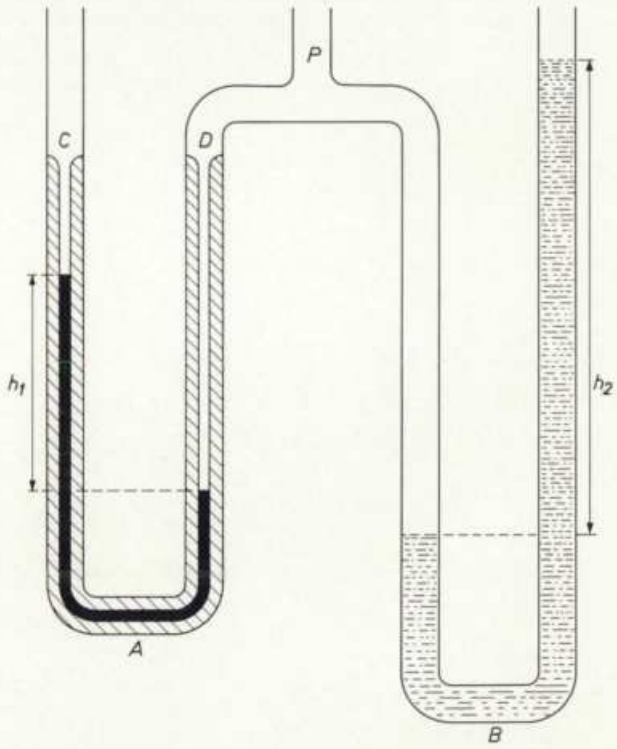


Fig. 1. Schets van het essentiële deel van het toestel voor dichtheidsmetingen. *A* is het buisje waarin zich het te meten deeltje en de vloeistof met instelbare dichtheid bevinden. Men roert de vloeistof door zachtjes te zuigen of te blazen bij *P*, waardoor de vloeistof in *C* of *D* wordt gebracht. De U-buis *B* bevat water. De dichtheid wordt berekend uit de hoogteverschillen h_1 en h_2 die optreden als de druk bij *P* veranderd wordt.

Het volledige toestel is geschetst in *fig. 2*.

Voor grotere deeltjes wordt een eenvoudiger methode gebruikt. De gehele bewerking wordt uitgevoerd in een reageerbuisje (inwendige diameter ≈ 8 mm) en de

[1] Een buitengewoon nauwkeurige maar ingewikkelde uitvoeringsvorm van de methode is beschreven door P. Wulff en A. Heigl, Z. phys. Chemie **A 153**, 187, 1931.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

dichtheid van de vloeistof wordt bepaald door weging in een pipet van $\approx 0{,}15$ cm^3. Deze moet snel gevuld worden om kristallisatie tijdens het vullen te voorkomen. De vloeistof in de reageerbuis wordt geroerd met een dun, aan één eind omgebogen, glasstaafje dat men tussen de vingertoppen rolt.

In beide methodes kunnen grote fouten optreden doordat, in geval van slechte bevochtiging door de vloeistof, kleine luchtblaasjes aan de deeltjes blijven kleven. Deze worden verwijderd door krachtig roeren, vacuüm of ultrasone trillingen.

De methode is met goed gevolg toegepast voor de bepaling van dichtheden ten dienste van het kristalstructuuronderzoek van ferroxdure en verschillende andere ferrieten, soms in gevallen waar slechts enkele kleine kristallen ter beschikking stonden.

G. W. van Oosterhout

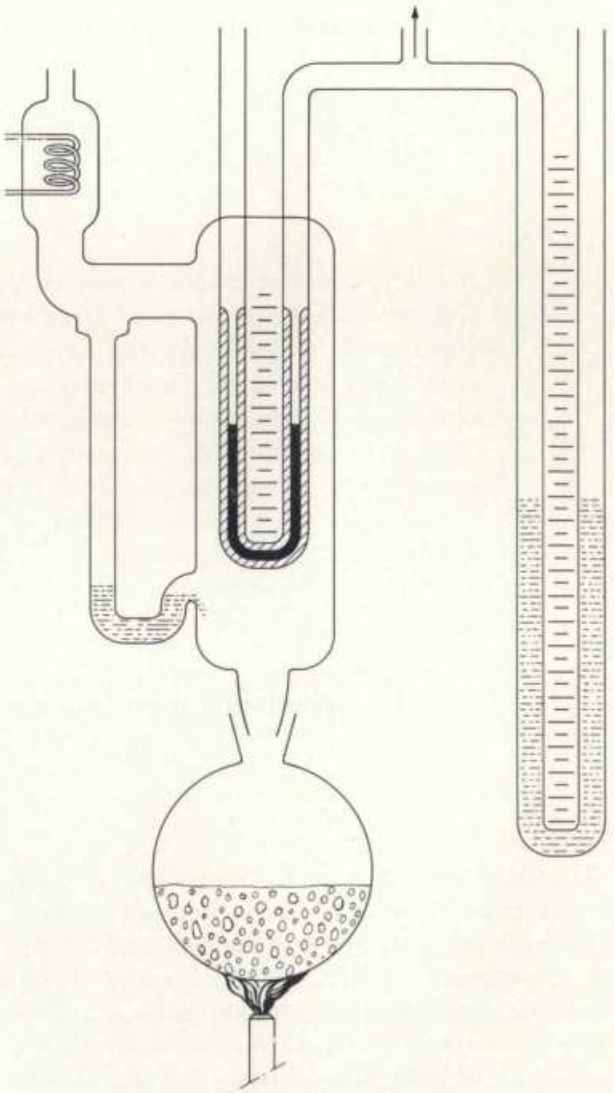


Fig. 2. Schets van het volledige toestel voor dichtheidsmeting.

Drs. G. W. van Oosterhout, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Kristalchemie en magnetisme van oxidische materialen

I. Grondslagen en toepassing van de kristalveldtheorie
II. Magnetische verbindingen met spinelstructuur

Het verband tussen kristalstructuur, chemische samenstelling en fysische eigenschappen heeft de aandacht van een groot aantal chemici en fysici in onze laboratoria. Onderzoekingen op dit gebied resulteerden o.a. in de ontdekking van technisch belangrijke materialen, zoals de ferrieten. De methode van onderzoek wordt in het onderstaande artikel geïllustreerd, waarbij gebruik wordt gemaakt van nieuwe inzichten. In het eerste gedeelte wordt de kristalveldtheorie behandeld. Deze theorie vormt tegenwoordig de basis voor beschouwingen over verbindingen van de overgangselementen. Het tweede gedeelte van het artikel behandelt een aantal eigenschappen van ferrieten met spinelstructuur en laat zien hoe bepaalde fysische eigenschappen gerealiseerd kunnen worden door een doelbewuste keuze van de chemische samenstelling.

I. Grondslagen en toepassing van de kristalveldtheorie

P. F. Bongers

Inleiding

Een aantal verbindingen van overgangsmetaalionen, dit zijn ionen waarvan de *d*-schil slechts gedeeltelijk met elektronen gevuld is, hebben interessante magnetische eigenschappen. Bekend zijn vooral de ferrieten geworden. Deze magnetische oxiden, waartoe de diverse soorten ferroxcube en ferroxdure behoren, hebben een uitgebreid toepassingsgebied gevonden als magnetische materialen [1] [2]. De toepasbaarheid van deze stoffen wordt o.a. bepaald door de grootte van het magnetisch moment per volume-eenheid en door de stijfheid waarmee dit moment aan een bepaalde richting gebonden is. Deze eigenschappen hangen, behalve van de uiterlijke vorm, korrelgrootte en derg., in hoge mate af van de soort en de waardigheid van de magnetische ionen waaruit de verbinding is samengesteld en van de stapeling van de ionen: de kristalstructuur.

De kristalstructuren van vele oxiden kunnen over het algemeen goed begrepen worden als men aanneemt dat de binding in deze stoffen ionogeen is; d.w.z. dat de gevormde kristalstructuur die stapeling van geladen ionen is waarvan het samenstel van elektrostatische aantrekkings- en afstotingskrachten tussen de ionen de minimale energie geeft. Van een aantal oxiden van overgangselementen wijkt de kristalstructuur echter af van die van overeenkomstige verbindingen die geen overgangselementen bevatten. Zo heeft b.v. $ZnMn_2O_4$ een tetragonale kristalstructuur, met een assenverhouding $c/a = 1{,}14$. Deze kristalstructuur kan als een spontane deformatie van de kubische structuur van $ZnAl_2O_4$ opgevat worden.

De invloed van de kristalstructuur op de magnetische eigenschappen wordt fraai gedemonstreerd door de twee modificaties α en γ van het ijzertrioxide. α-Fe_2O_3 heeft een hexagonale korundstructuur en is niet magnetisch. γ-Fe_2O_3 heeft een kubische symmetrie. Deze verbinding is magnetisch beneden 234 °C.

Bij het onderzoek naar het verband tussen chemische samenstelling, kristalstructuur en magnetische eigenschappen blijkt de *kristalveldtheorie* een bijzonder nuttig hulpmiddel te zijn. Deze theorie gaat uit van de elektronentoestanden van vrije ionen (in het vacuüm) en behandelt de invloed van de omringende ionen (liganden) op de elektronentoestand van een centraal ion. Hierbij worden de omringende ionen als puntladingen opgevat die een elektrisch veld ter plaatse van het centraal ion geven. Er wordt zuiver ionogene binding verondersteld, d.w.z. de elektronen in het complex zijn ieder gelokaliseerd bij één kern. Dit is niet geheel juist. Methodes om de toestand van de

Dr. P. F. Bongers, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

[1] J. J. Went en E. W. Gorter, De magnetische en elektrische eigenschappen van ferroxcube-materialen, Philips techn. T. **13**, 213-226, 1951.

[2] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter en G. W. van Oosterhout, Ferroxdure, een groep nieuwe materialen voor permanente magneten, Philips techn. T. **14**, 33-48, 1952.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

elektronen te beschrijven met een combinatie van toestanden zowel van het positieve als van het negatieve ion zijn echter over het algemeen zeer ingewikkeld. Het blijkt niet goed mogelijk bij deze theorieën, die men meestal onder de naam „ligandenveldtheorie" onderbrengt, vereenvoudigingen in te voeren die voor een groot aantal verbindingen geldig zijn. De grote betekenis van de kristalveldtheorie ligt juist in de betrekkelijk eenvoudige beschrijvingswijze waarmee men bij een groot aantal verbindingen een semi-kwantitatieve verklaring kan geven voor magnetische, optische en kristallografische eigenschappen.

In dit artikel wordt de invloed behandeld van het kristalveld van een — in oxiden veel voorkomende — octaëdrische en tetraëdrische omgeving van negatieve ionen op de elektronentoestand en het magnetisch moment van de verschillende overgangsmetaalionen. Vervolgens worden enkele voorbeelden besproken van spontane vervormingen van het rooster die het gevolg zijn van het niet bolrond zijn van de ionen. Tot slot volgt een bespreking van de magnetische interactie tussen naburige ionen.

Eén *d*-elektron

De ionen van de eerste reeks overgangselementen — de ijzergroep — hebben een niet geheel gevulde 3*d*-schil ($n = 3$, $l = 2$). Voor de driewaardige ionen neemt het aantal 3*d*-elektronen met opklimmend atoomnummer toe van 0 voor Sc^{3+} tot 10 voor Ga^{3+}. Het Ti^{3+}-ion heeft één 3*d*-elektron ($3d^1$). Er zijn vijf 3*d*-golffuncties, en deze corresponderen alle met dezelfde energie. Het vrije ion heeft dus een vijfvoudig ontaard niveau als grondtoestand.

Brengen we nu een storing aan van zes negatieve puntladingen in de vorm van een regulaire octaëder (zie *fig. 1*), dan zullen niet meer alle banen overeenkomen met dezelfde energie. Het blijkt dat de twee golffuncties van de vorm

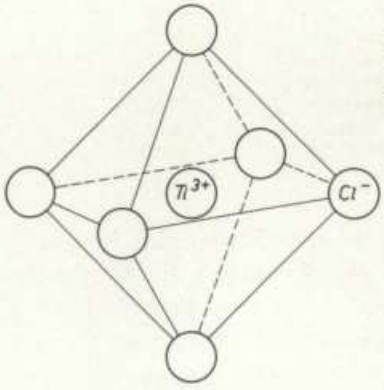


Fig. 1. Ti^{3+}-ion ($3d^1$) in een octaëderholte, gevormd door zes negatieve ionen.

$$(x^2-y^2)\mathrm{f}(r) \text{ en } (2z^2-x^2-y^2)\mathrm{f}(r),$$

resp. aangeduid met $d_{x^2-y^2}$ en d_{z^2}, overeenkomen met een andere energie dan de drie golffuncties

$$xy\,\mathrm{f}(r),\ yz\,\mathrm{f}(r) \text{ en } zx\,\mathrm{f}(r),$$

resp. genoemd d_{xy}, d_{yz} en d_{zx}. Hier is f(r) alleen afhankelijk van de afstand tot de kern; x, y en z zijn de richtingscosinussen ($x^2 + y^2 + z^2 = 1$). De ladingsverdeling van het elektron indien het zich in een van deze banen bevindt, is schematisch weergegeven in *fig. 2*. Het is eenvoudig in te zien dat het ion dezelfde

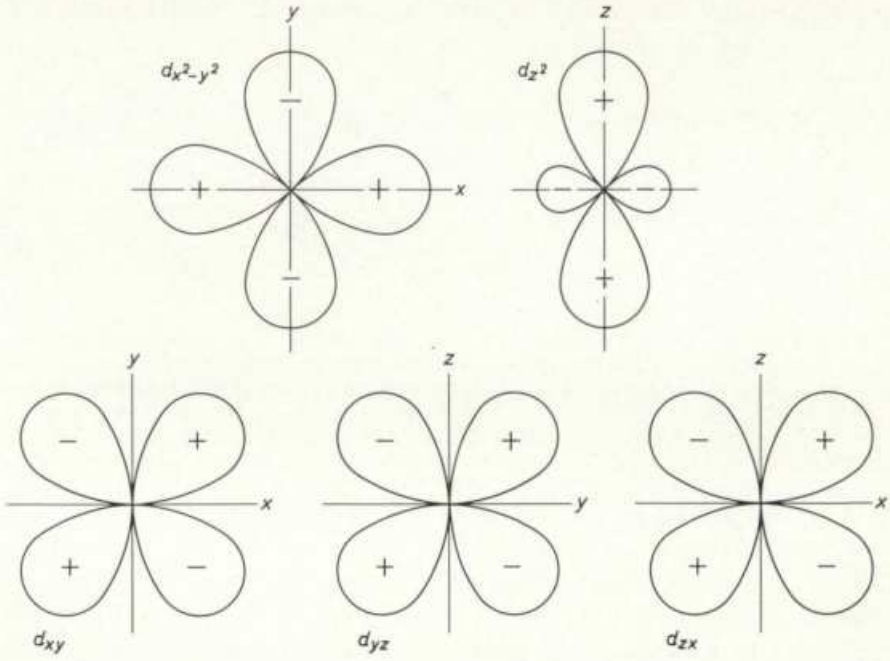


Fig. 2. Schematische weergave van de *d*-banen van een ion in een kubisch kristalveld. Het teken van de golffunctie is in de verschillende gebieden aangegeven. De ladingsverdeling van het elektron is evenredig met het kwadraat van de golffunctie. De contouren zijn lijnen van constante amplitude van de golffunctie.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

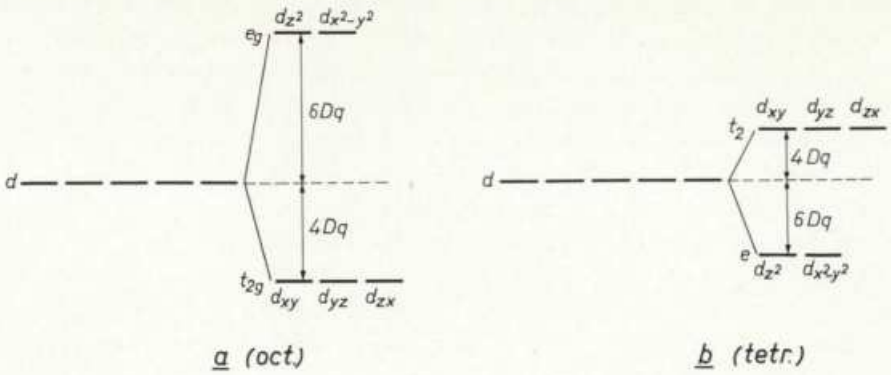


Fig. 3. Splitsing van het *d*-niveau ten gevolge van de symmetrie van het kristalveld indien zich één elektron in de 3*d*-schil bevindt. Links in elke figuur is aangegeven dat in het vrije ion het elektron in ieder van de vijf *d*-banen dezelfde energie heeft. Rechts is de splitsing in een doublet en een triplet getekend die het gevolg is van een kristalveld met *a*) octaëdersymmetrie resp. *b*) tetraëdersymmetrie. De kristalveldsplitsing, het verschil tussen doublet en triplet, bedraagt 10*Dq*.

energie zal hebben als het elektron zich in d_{xy}, d_{yz} of d_{zx} bevindt. Deze energie zal lager zijn dan wanneer het elektron zich in $d_{x^2-y^2}$ of d_{z^2} bevindt. Immers, de ladingswolk van deze banen wijst naar de negatieve ionen toe, terwijl de ladingswolk van d_{xy}, d_{yz} of d_{zx} wijst in de richtingen tussen de negatieve ionen. De vijfvoudige ontaarding van de grondtoestand gaat dus verloren, er treedt een splitsing op in een doublet e_g en een triplet t_{2g} (*fig. 3a*). Het energieverschil tussen het doublet en het triplet, de zg. kristalveldsplitsing, wordt 10 *Dq* genoemd. 10 *Dq* is ongeveer 10^4 cm^{-1} voor twee- en driewaardige ionen in oxiden en hydraten.

Is het ion niet omgeven door zes ionen in de vorm van een *octaëder*, maar door vier ionen die te zamen een *tetraëder* vormen, dan is de splitsing omgekeerd (fig. 3*b*). De splitsing is kleiner doordat er nu maar vier negatieve ladingen zijn in plaats van zes. *Fig. 4* maakt aanschouwelijk dat de kristalveldsplitsing verkrijgt uit deze kubus een tetraëder door slechts de helft van de hoekpunten met ionen te bezetten.

Meer *d*-elektronen

Zijn er meer elektronen in de *d*-schil, dan zullen deze elkaar afstoten. Deze onderlinge afstoting is minimaal indien de spins van de elektronen parallel staan. In dat geval kunnen de elektronen niet tegelijkertijd op dezelfde plaats zijn, daar zij dan door dezelfde toestand (dezelfde plaats- en spincoördinaten) gekarakteriseerd zouden worden, en dit laatste is volgens het Pauli-verbod niet toegestaan. De elektrostatische afstoting tussen de elektronen is derhalve de oorzaak van de eerste regel van Hund, die stelt dat voor vrije ionen de toestand waarbij de spins zoveel mogelijk parallel georiënteerd zijn, de laagste energie heeft.

Indien het kristalveld (V_{CF}) klein is ten opzichte van de afstoting der elektronen, ook wel Hund-energie

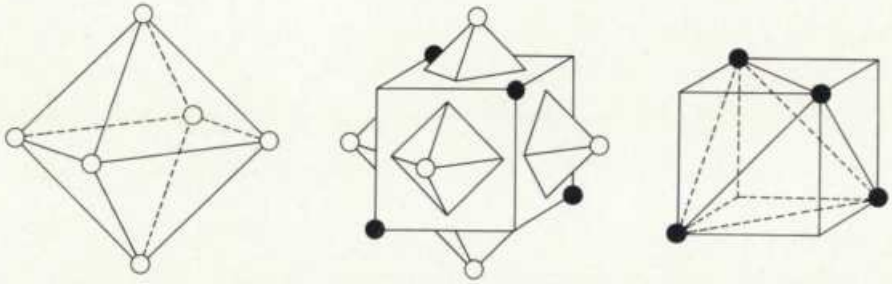


Fig. 4. Het verschil tussen de ruimtelijke ladingsverdeling bij 4- en bij 6-coördinatie. Links is een octaëder getekend, rechts een kubus met daarin een tetraëder. In het midden zijn kubus en octaëder in elkaar geschoven getekend. De hoekpunten van de kubus bevinden zich van binnen uit gezien in de richting van de middelpunten der octaëderzijvlakken; omgekeerd geldt dit ook voor de hoekpunten van de octaëder en de zijvlakken van de kubus.

van een kubus en een octaëder van verschillend teken zijn. In het midden van de figuur zijn een octaëder en een kubus in elkaar geschoven getekend. Van de oorsprong uit gezien, bevinden de hoekpunten (ladingen) van de kubus zich juist achter de middelpunten der vlakken van de octaëder en omgekeerd. Uit een oogpunt van ladingsverdeling is de volledig bezette kubus het „negatief" van de octaëder. Men

E_H genoemd, dan zal hierin weinig verandering gebracht worden. De elektronenconfiguratie van de verschillende ionen verkrijgen we nu in eerste benadering door de niveaus, beginnend met die met lage energie, ieder met één elektron op te vullen tot alle half bezet zijn. Dit is b.v. het geval bij het driewaardig ijzerion Fe^{3+}. De vijf 3*d*-banen zijn hier half gevuld met elektronen, alle met hun magnetisch spinmoment

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

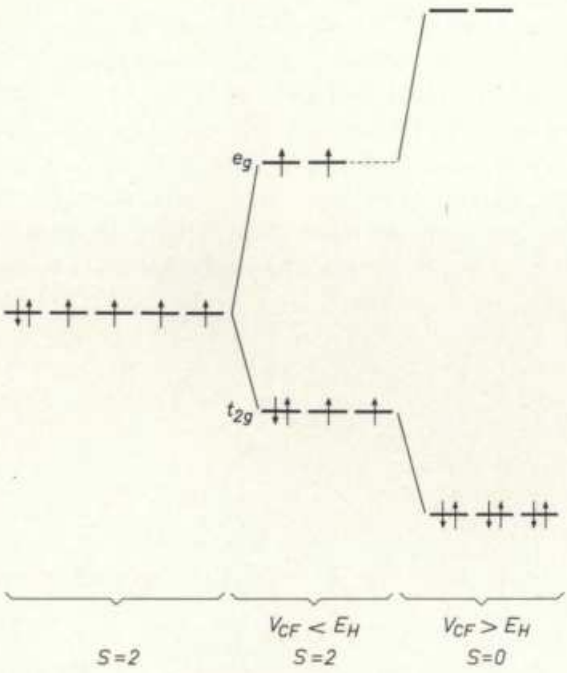


Fig. 5. Schematische voorstelling van de elektronenconfiguratie van een ion met zes *d*-elektronen, b.v. Fe^{2+}, links voor het vrije ion en rechts voor het ion in een octaëdrische omringing. Is het kristalveld V_{CF} klein ten opzichte van de elektrostatische afstoting der elektronen (Hund-energie E_H), dan is de bezetting van de *d*-banen in eerste benadering gelijk aan die van het vrije ion. Het totale spinmoment is in beide gevallen $S = 2$. Voor het geval dat V_{CF} groter is dan de Hund-energie E_H, zijn alleen de t_{2g}-banen bezet. Het moment van het ion is nu $S = 0$.

parallel: $S = 5/2$. Het Fe^{2+}-ion heeft één elektron meer. Dit „zesde" 3*d*-elektron bevindt zich in een t_{2g}-baan, nu met spinmoment antiparallel aan de overige spinmomenten, zodat de configuratie is $t_{2g}^4 e_g^2$ met $S = 2$ (*fig. 5*).

Is echter het kristalveld zeer groot, groter dan de elektrostatische afstoting van de elektronen die tot de parallelle oriëntatie van de momenten leidt ($V_{CF} \gg E_H$), dan zullen eerst de t_{2g}-banen volledig met elektronen opgevuld worden en daarna pas de e_g-banen. Dit is b.v. het geval bij de Fe^{2+}-ionen in $K_4Fe(CN)_6$; de elektronenconfiguratie is hier $t_{2g}^6 e_g^0$ (fig. 5). De ijzerionen hebben dan een magnetisch moment nul. Men spreekt van ionen die in de lage spintoestand zijn. Een ander voorbeeld hiervan geeft het Co^{3+}-ion, ook met d^6-configuratie. In de verbinding $LiCo^{3+}O_2$ is het kobaltion in de lage spintoestand, met $S = 0$, maar in de verbinding K_3CoF_6, waarin het kristalveld kleiner is doordat de fluorionen in tegenstelling met zuurstofionen slechts éénwaardig negatief geladen zijn, hebben de Co^{3+}-ionen een moment $S = 2$.

Kristalveldstabilisatie

Door de splitsing van het *d*-niveau ten gevolge van het kristalveld ondervinden de verschillende ionen een energiestabilisatie, de kristalveldstabilisatie, die

Tabel I. Elektronenconfiguratie en grootte van het totale spinmoment *S* van ionen met *n* elektronen in de *d*-schil, indien deze ionen geplaatst zijn in een octaëdrisch dan wel in een tetraedrisch kristalveld. Naar gelang het kristalveld V_{CF} sterker of zwakker is dan de elektrostatische afstoting tussen de elektronen (Hund-energie E_H), krijgt het ion een verschillende configuratie.

n	hoge spin ($V_{CF} < E_H$)					lage spin ($V_{CF} > E_H$)					
	oct.		tetr.		*S*	oct.			tetr.		
	t_{2g}	e_g	e	t_2		t_{2g}	e_g	*S*	e	t_2	*S*
1	1		1		$\frac{1}{2}$	1		$\frac{1}{2}$	1		$\frac{1}{2}$
2	2		2		1	2		1	2		1
3	3		2	1	$\frac{3}{2}$	3		$\frac{3}{2}$	3		$\frac{1}{2}$
4	3	1	2	2	2	4		1	4		0
5	3	2	2	3	$\frac{5}{2}$	5		$\frac{1}{2}$	4	1	$\frac{1}{2}$
6	4	2	3	3	2	6		0	4	2	1
7	5	2	4	3	$\frac{3}{2}$	6	1	$\frac{1}{2}$	4	3	$\frac{3}{2}$
8	6	2	4	4	2	6	2	1	4	4	1
9	6	3	4	5	$\frac{1}{2}$	6	3	$\frac{1}{2}$	4	5	$\frac{1}{2}$
10	6	4	4	6	0	6	4	0	4	6	0

afhankelijk is van het aantal *d*-elektronen en van de symmetrie van het kristalveld. Dit kunnen we aan de hand van enige voorbeelden verduidelijken. De elektronenverdeling van Cr^{3+} in een octaëder is $t_{2g}^3 e_g^0$. De energiewinst die ontstaat doordat de drie elektronen zich in de t_{2g}-banen met lage energie bevinden, is $3 \times 4Dq_{oct} = 12Dq_{oct}$ (vgl. fig. 3). Voor Mn^{3+} in een octaëder ($3d^4$; $t_{2g}^3 e_g^1$) is de stabilisatie $(3 \times 4 - 1 \times 6)Dq_{oct} = 6Dq_{oct}$. Voor dit zelfde ion in een tetraëder is de stabilisatie $4Dq_{tetr}$ (zie *tabel I*). Kent men nu de waarde van *Dq* voor octaëdrische en voor tetraëdrische omringing, dan kan men voor beide coördinaties de stabilisatie-energie bepalen. Voor enige overgangsmetaalionen in 4- en 6-coördinatie van zuurstof zijn de kristalveldstabilisatiewaarden weergegeven in *tabel II*. De *Dq*-waarden

Tabel II. Kristalveldstabilisatie (in kcal/mol) van overgangsmetaalionen bij octaëdrische en bij tetraëdrische omringing door zuurstofionen.

	oct.	tetr.	„voorkeur" voor oct.
Mn^{2+}	0	0	0
Fe^{2+}	12	8	4
Co^{2+}	22	15	7
Ni^{2+}	29	9	20
Cu^{2+}	21	6	15
Zn^{2+}	0	0	0
Ti^{3+}	21	14	7
V^{3+}	38	25	13
Cr^{3+}	54	16	38
Mn^{3+}	32	10	22
Fe^{3+}	0	0	0

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

zijn bepaald uit de absorptiespectra van deze ionen in deze twee soorten coördinatie. De derde kolom van tabel II geeft het verschil tussen de stabilisatie-energie in octaëder- en tetraëder-omringing van deze ionen. Dit verschil kan als een mate van voorkeur voor octaëder-omringing beschouwd worden.

De overgangsmetaalionen hebben niet alle dezelfde ionstraal. Aangezien ook de grootte van de ionen de stabiliteit van een verbinding beïnvloedt, is het toetsen van de juistheid van de octaëdervoorkeur niet eenvoudig. Het Cr^{3+}-ion heeft de sterkste voorkeur, het Fe^{3+}-ion heeft geen voorkeur. Er zijn geen oxiden van driewaardig chroom bekend waarbij het Cr^{3+}-ion zich in de tetraëderholten van het zuurstofrooster bevindt, terwijl dit bij het Fe^{3+}-ion in vele oxiden, o.a. in bijna alle ferrieten $MeFe_2O_4$ met spinelstructuur, wel het geval is. Een nauwkeurige analyse van de octaëdervoorkeur in de spinelstructuur wordt in deel II van dit artikel gegeven.

Vervormingen van de kristalstructuur

Jahn-Teller-effect

Bij bepaalde elektronenconfiguraties kan een extra-kristalveldstabilisatie verkregen worden door de omgeving van het ion te vervormen. *Fig. 6a* geeft de ladingswolk van de banen $d_{x^2-y^2}$ en d_{z^2} van het doublet e_g. Uitrekken van de octaëder in de z-richting doet de elektrostatische afstotingsenergie tussen een elektron in d_{z^2} en de twee negatieve ionen op de z-as afnemen, en indrukken in de x- en y-richting (om het volume gelijk te houden) zal de afstoting tussen een elektron in $d_{x^2-y^2}$ en de vier liganden in het xy-vlak doen toenemen. Het e_g-niveau splitst zich hierdoor zoals is aangegeven in fig. 6*b*. Wanneer zich nu een oneven aantal elektronen op het e_g-niveau bevindt, wordt door deze vervorming een extra-energiewinst verkregen. Een dergelijke vervorming wordt Jahn-Teller-effect genoemd. Algemeen kan gesteld worden dat een „molecuul" of complex met een grondtoestand die naar de baan ontaard is, altijd één richting heeft waarlangs het kan vervormen en waardoor de energie verlaagd wordt. Door het Jahn-Teller-effect wordt de baanontaarding van de grondtoestand opgeheven. De splitsing van het t_{2g}-triplet is kleiner doordat de t-banen ver van de negatieve ionen verwijderd zijn (fig. 6*b*). Wanneer in een kristalrooster alle octaëders willekeurig in x-, y- of z-richting vervormen, zullen er spanningen in het rooster optreden. Minimale energie zal verkregen worden als alle octaëders in dezelfde richting vervormen. De symmetrie van de kristalstructuur kan hierdoor veranderen; was deze b.v. eerst kubisch, dan kan deze door een Jahn-Teller-effect b.v. tetragonaal worden.

Ionen met d^4- en d^9-configuratie in een octaëderholte hebben een oneven aantal e_g-elektronen. Van een groot aantal verbindingen van Cr^{2+} en Mn^{3+} (d^4) en Cu^{2+} (d^9) is de structuur door een Jahn-Teller-effect vervormd. *Tabel III* geeft hiervan enige voorbeelden bij oxiden met spinelstructuur. De positieve ionen bevinden zich in de spinelstructuur zowel in tetraëder- als in octaëderholten. De ionen

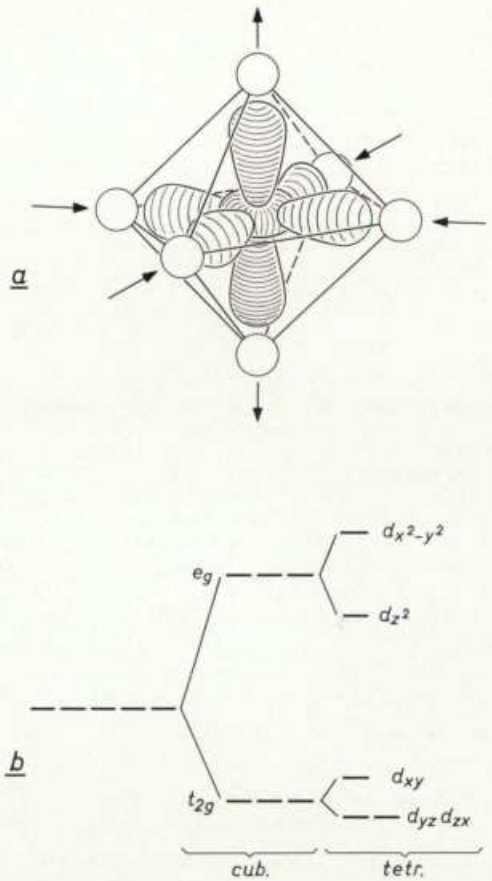


Fig. 6. De invloed van een vervorming van de octaëder op de energie van elektronen in de e_g-banen. *a*) In de octaëder is de ladingswolk van een elektron in de d_{z^2}-baan en in de $d_{x^2-y^2}$-baan getekend. Door een deformatie van de octaëder in de richting van de pijlen krijgt een elektron in d_{z^2} een lagere energie en een elektron in $d_{x^2-y^2}$ een hogere energie. *b*) De hieruit volgende splitsing van het e_g-doublet, alsmede de eveneens optredende, kleinere, splitsing van het t_{2g}-triplet.

in octaëderholten zijn tussen rechte haakjes geplaatst. Met uitzondering van $Cu[Cr_2]O_4$ en $Ni[Cr_2]O_4$ bevatten de tetragonaal gedeformeerde spinellen alle Mn^{3+}- of Cu^{2+}-ionen in 6-coördinatie. De vervorming van koper- en nikkelchromiet wordt veroorzaakt door een Jahn-Teller-effect van de ionen in tetraëderholten. We kunnen dit als volgt begrijpen. De elektronenconfiguraties van deze ionen zijn: d^8; $e^4t_2^4$ voor Ni^{2+} en d^9; $e^4t_2^5$ voor Cu^{2+}. Van de drie t_2-banen is bij nikkel één dubbel bezet, bij koper één enkelvoudig bezet. Wan-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Tabel III. Verbindingen met spinelstructuur. Het kristalrooster van de stoffen die Mn^{3+} of Cu^{2+} in octaëderholten bevatten is tetragonaal gedeformeerd ten gevolge van het Jahn-Teller-effect van deze ionen. Ni^{2+}-ionen in tetraëderholten geven een Jahn-Teller-effect met $c/a>1$, terwijl Cu^{2+}-ionen in deze coördinatie een deformatie met $c/a<1$ veroorzaken.

	symmetrie	c/a	Jahn-Teller-ion en zijn elektronen-toestand	
$Zn[Al_2]O_4$	kubisch	1	—	
$Zn[Mn_2]O_4$	tetragonaal	1,14	Mn^{3+}	$t_{2g}^3e_g^1$
$Mg[Mn_2]O_4$	tetragonaal	1,15	Mn^{3+}	$t_{2g}^3e_g^1$
$Fe[CuFe]O_4$	tetragonaal	1,06	Cu^{2+}	$t_{2g}^6e_g^3$
$Mg[Cr_2]O_4$	kubisch	1	—	
$Ni[Cr_2]O_4$	tetragonaal	1,025	Ni^{2+}	$e^4t_2^4$
$Cu[Cr_2]O_4$	tetragonaal	0,92	Cu^{2+}	$e^4t_2^5$

neer we aannemen dat dit de xy-baan is, geeft *fig. 7a* de vervorming aan die deze baan een lagere energie geeft, wat voordelig is voor het Ni^{2+}-ion, en fig. 7*b* de vervorming die d_{xy} een hogere energie geeft en dus d_{zx} en d_{yz} een lagere, waardoor het Cu^{2+}-ion gestabiliseerd wordt. De eerste vervorming geeft $c/a>1$, zoals voor $Ni[Cr_2]O_4$ gevonden is, de tweede $c/a<1$, zoals voor $Cu[Cr_2]O_4$ is waargenomen (tabel III).

We zien dat het Jahn-Teller-effect een kwalitatieve verklaring geeft voor vele vervormingen. De splitsing van de niveaus ten gevolge van de Jahn-Teller-deformatie kan van de orde van 10^3 cm^{-1} zijn.

Spin-baan-koppeling

Behalve de vervormingen veroorzaakt door het Jahn-Teller-effect zijn er een aantal deformaties van kristalstructuren die veroorzaakt worden door de spin-baan-koppelingsenergie. Deze koppeling tussen spinmoment en baanmoment van een ion is als volgt te begrijpen. We beschouwen een kern waaromheen zich een elektron beweegt. Vanuit het elektron gezien, beweegt de kern om het elektron. De kringstroom die correspondeert met de ronddraaiende kernlading geeft ter plaatse van het elektron een magnetisch veld. De magnetische interactie van de elektronspin en dit magneetveld wordt spin-baan-koppeling genoemd. Voor een ion is de koppelingsenergie λLS, waarbij L het totale baanmoment, S het totale spinmoment en λ een voor het ion karakteristieke constante is. De grootte van deze energieterm is 10^2-10^3 cm^{-1} voor 3*d*- en 10^3-10^4 cm^{-1} voor 4*d*- en 5*d*-overgangsmetaalionen.

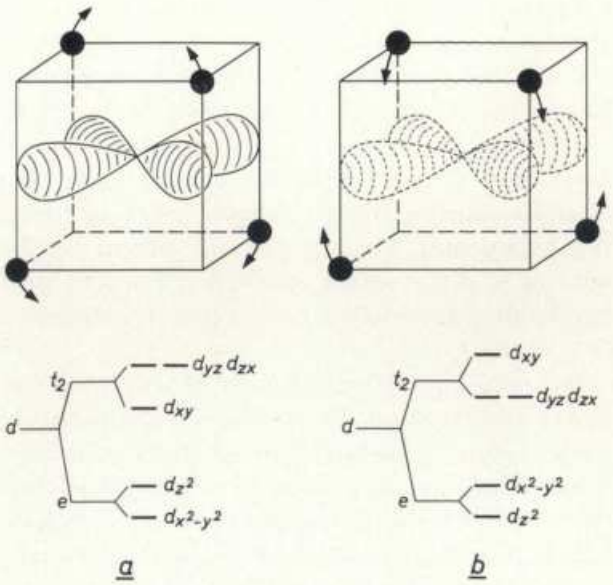


Fig. 7. Splitsing van het t_2-niveau door vervorming van de tetraëder.
a) Jahn-Teller-stabilisatie voor één elektron en voor vier elektronen in de t_2-banen. Indien de negatieve ionen zich verplaatsen in de richting van de pijlen, zal een elektron in de geschetste d_{xy}-baan een lagere energie krijgen. Deze vervorming zal daardoor spontaan optreden wanneer d_{xy} meer elektronen bevat dan d_{yz} en dan d_{zx}.
b) Jahn-Teller-stabilisatie voor één „elektronengat", d.w.z. vijf elektronen in de t_2-banen. Door deformatie van de tetraëder in de richting van de pijlen zal een elektron in d_{xy} een hogere energie krijgen dan een elektron in d_{yz} of in d_{zx}.

Het zal duidelijk zijn dat een ion in een toestand met $L\neq 0$ moet zijn om spin-baan-koppelingsenergie te winnen. Het is echter al lang bekend dat de ionen van de ijzergroep in een kristalrooster een klein baanmoment hebben. Dit wordt juist door het kristalveld veroorzaakt en kan aan de hand van een tweedimensioneel voorbeeld aanschouwelijk gemaakt worden [4]. In *fig. 8* is een kern weergegeven met één elektron. De beweging van het elektron om de kern kan als een lopende golf opgevat worden. Voor linkse en rechtse draaizin is de energie gelijk. Wordt nu een storing

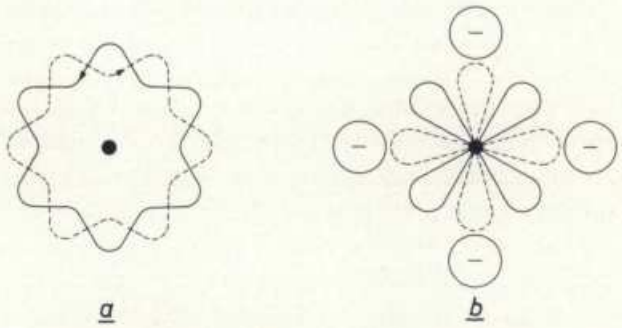


Fig. 8. Schematische voorstelling van de invloed van het kristalveld op het baanmoment van één elektron [4].
a) Vrij ion, de elektronenbeweging kan door twee tegengesteld lopende golven worden voorgesteld.
b) Ion beïnvloed door vier negatieve ladingen. De twee lopende golven gaan over in twee staande golven, één met lage en één met hoge energie.

[3] L. E. Orgel, An introduction to transition-metal chemistry; ligand-field theory; Methuen, Londen 1960.
[4] J. Smit en H. P. J. Wijn, Ferrites, Philips' Technische Bibliotheek, 1959.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

aangebracht van vier negatieve ladingen, dan zal het elektron de negatieve lading zoveel mogelijk ontwijken. De twee toestanden met lopende golf gaan over in twee staande golven, één met lage energie en één met hoge. Er is nu geen kringstroom en dus ook geen baanmoment meer. De golffuncties d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$ en derg. zijn als zulke staande golven te beschouwen. Er is echter wel een baanmoment als de grondtoestand van het ion ontaard is, d.w.z. als het elektron zich in een baan bevindt die een combinatie is van twee staande golven (b.v. d_{zx} en d_{yz}).

Het Jahn-Teller-effect heft juist de ontaarding van de grondtoestand op. Er zal dus een competitie optreden tussen het Jahn-Teller-effect en de spin-baan-wisselwerking. Bij de behandeling van het Jahn-Teller-effect hebben we aangenomen dat de spin-baan-koppelingsenergie van de ionen klein is ten opzichte van de energie die door de Jahn-Teller-deformatie wordt gewonnen. Voor Mn^{3+} en Cu^{2+} in octaëdrische omringing is dat inderdaad het geval. Voor Ni^{2+} en Cu^{2+} in tetraëderholten is deze aanname, zoals later zal blijken, niet juist.

In ferromagnetische en antiferromagnetische verbindingen zijn de spinmomenten geordend. Door spin-baan-koppeling worden in dit geval ook de baanmomenten geordend, d.w.z. de elektronenbanen van alle ionen nemen dezelfde stand in ten opzichte van het rooster. De omgeving van het ion ziet nu in plaats van een ion met een over de tijd gemiddeld kubische symmetrie een ion met axiale symmetrie. Het rooster zal zich hieraan aanpassen en vervormen. Kanamori heeft de vervorming van CoO en FeO, die optreedt beneden de antiferromagnetische ordeningstemperatuur T_N (zie hieronder), kunnen toeschrijven aan de spin-baan-wisselwerking. Deze auteur [5] heeft tevens aangetoond dat de vervorming ten gevolge van de spin-baan-koppeling van een ion het tegengestelde teken heeft als de Jahn-Teller-deformatie.

In de reeks mengkristallen tussen $Ni[Cr_2]O_4$ en $Fe[NiFe]O_4$ wordt de competitie tussen spin-baan-wisselwerking en Jahn-Teller-effect duidelijk gedemonstreerd [6]. Deze mengkristallen bevatten de ionen Cr^{3+} (d^3) in octaëderholten, Ni^{2+} (d^8) en Fe^{3+} (d^5) zowel in octaëder- als tetraëderholten. In een kubische structuur heeft alleen het Ni^{2+}-ion in tetraëderomringing een ontaarde grondtoestand. In het deel van de reeks $NiCr_{2-x}Fe_xO_4$ waarin $0<x<1$, is de verdeling van de kationen over de twee soorten holten: $Ni_{1-x}Fe_x[Ni_xCr_{2-x}]O_4$. Nikkelchromiet, met alle Ni in tetraëderholten ($x = 0$), is, zoals reeds is besproken, vervormd door een Jahn-Teller-effect, met $c/a>1$. Bij toenemende x neemt het percentage nikkelionen in tetraëderholten af. De mechanische koppeling tussen de gedeformeerde tetraëders gaat verloren en de

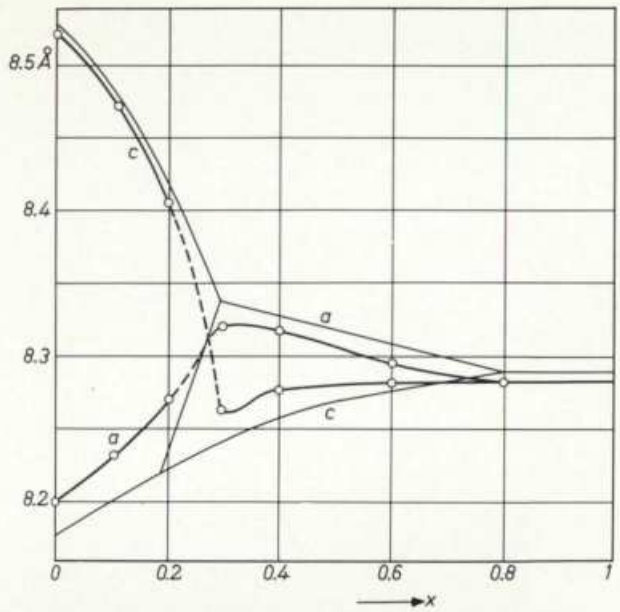


Fig. 9. Roosterconstanten a en c van het systeem $NiFe_xCr_{2-x}O_4$. Dikke lijnen: eigen metingen bij 120 °K; dunne lijnen: metingen bij 90 °K [6]. Voor $0<x<0,3$ is $c>a$. Deze tetragonale vervorming wordt veroorzaakt door het Jahn-Teller-effect van de Ni^{2+}-ionen in tetraëderholten. Voor $0,3<x<0,8$ is $c>a$ door een vervorming ten gevolge van spin-baan-koppeling. Voor een discussie van het verschil tussen de dunne en de dikke lijnen, zie het aangehaalde artikel [7].

verbinding zal daardoor weer kubisch worden. Dit gebeurt bij $x \approx 0,3$ (*fig. 9*). Deze verbindingen zijn echter magnetisch; de spinmomenten zijn dus geordend. Een vervorming ten gevolge van spin-baan-wisselwerking kan hierdoor wel door het hele rooster doorgegeven worden. Deze deformatie, nu dus met $c/a<1$, treedt dan ook op zodra de Jahn-Teller-deformatie verdwenen is [7]. *Fig. 10* geeft een T-x-diagram van deze reeks; ook de magnetische ordeningstemperatuur T_C, waarop we straks nog nader ingaan, is in het diagram gegeven. Zoals de theorie vereist, komt het gebied met tetragonale structuur ($c/a < 1$) alleen voor beneden deze temperatuur.

Magnetische eigenschappen

Wanneer we een stof waarin zich magnetische ionen bevinden die elkaar onderling niet beïnvloeden, in een magneetveld plaatsen, zullen de momenten van deze ionen door het veld gericht worden. In een veld H ontstaat een magnetisch moment $M = \chi H$. De magnetische susceptibiliteit χ wordt bepaald door de grootte van het moment der ionen. We bespraken reeds dat het baanmoment van de metaalionen der eerste overgangsreeks afwezig of zeer klein is, zodat het totale spinmoment S de grootte van χ bepaalt. Af te leiden valt dat:

$$\chi_{mol} = \frac{Ng^2S(S+1)\beta^2}{3kT} = \frac{C}{T}.$$

Hierin is N het getal van Avogadro, g de Landé-fac-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

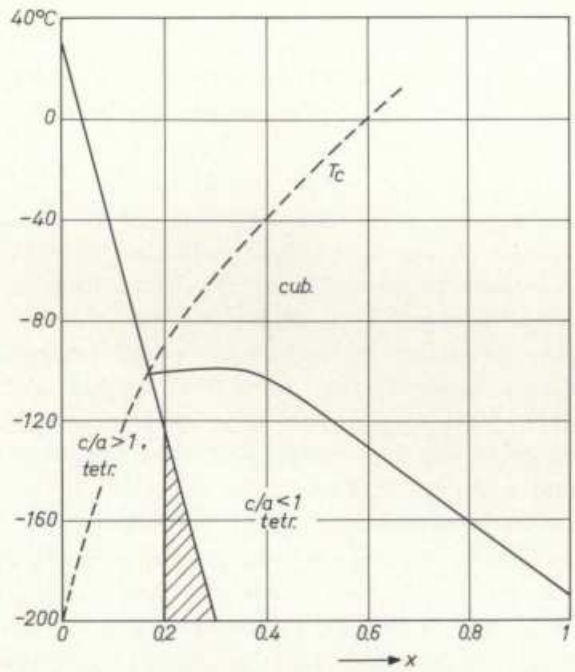


Fig. 10. x-T-doorsnede van het fazendiagram van het systeem $NiFe_xCr_{2-x}O_4$ volgens Arnott, Wold en Rogers [6]. Het diagram is opgebouwd uit een kubische faze bij hoge temperatuur, twee tetragonale fazen en een orthorombische faze (gearceerd) [7]. Het tetragonale gebied met $c/a<1$ wordt aan vervorming door spin-baan-koppeling toegeschreven en kan daarom alleen optreden beneden T_C. Dit is inderdaad het geval, in tegenstelling met het Jahn-Teller-gebied (met $c/a>1$).

tor [8], β het Bohr-magneton (eenheid van magnetisch moment), k de constante van Boltzmann, T de temperatuur en C de Curie-constante. De helling van de χ^{-1}-T-curve van een dergelijke paramagnetische stof (*fig. 11*) geeft dus de waarde van S, en hieruit kan de elektronenconfiguratie afgeleid worden.

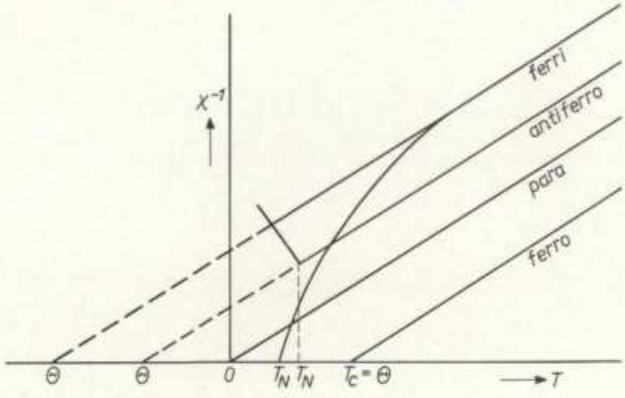


Fig. 11. Schematisch verloop van de reciproke susceptibiliteit als functie van de temperatuur. De susceptibiliteit is oneindig bij $T=0$ voor een paramagnetische stof en bij $T=T_C$ voor een ferromagnetische stof. De asymptotische curietemperatuur Θ is negatief voor een antiferromagnetische stof en voor een ferrimagnetische stof. Beneden de ordeningstemperatuur T_N is de susceptibiliteit klein voor een antiferromagnetische stof doordat de momenten antiparallel georiënteerd zijn. Voor een ferrimagnetische stof is χ oneindig voor $T<T_N$, doordat de subroostermagnetisaties elkaar niet volledig compenseren.

Is er magnetische interactie tussen de momenten van de ionen, dan zal bij lage temperatuur een ordening van de momenten ontstaan ook zonder uitwendig veld. Men spreekt van positieve of ferromagnetische interactie als de momenten zich parallel oriënteren. Is de wisselwerking antiferromagnetisch of negatief, dan kan niet ieder moment zich antiparallel ten opzichte van ieder van zijn buren oriënteren; er worden dan een of meer subroosters gevormd waarbinnen de momenten parallel staan. De momenten van de subroosters, die we door vectoren kunnen weergeven, zijn antiparallel georiënteerd: ↑↓.

In de meeste magnetische oxiden is de wisselwerking negatief. Dat beneden de ordeningstemperatuur toch een spontaan magnetisch moment optreedt, is het gevolg van de ongelijke grootte van de subroostermagnetisaties: men spreekt in dat geval van ferrimagnetisme of niet-gecompenseerd antiferromagnetisme. Schematisch aangegeven: ↑↓.

Brengen we een stof met magnetische wisselwerking tussen de ionen bij hoge temperatuur in een magneetveld, dan ondervinden de momenten behalve het uitwendige magneetveld H ook een invloed van de naburige momenten. In de benadering van Weiss wordt deze invloed door een hypothetisch magneetveld weergegeven dat evenredig is met de magnetisatie, zodat men aanneemt:

$$H_{\text{inw}} = H_{\text{uitw}} + \sum_j w_{ij} M_j; \quad w_{ij} = z_{ij} J_{ij}\,.$$

M_j is de magnetisatie van subrooster j, J_{ij} is de interactie tussen ion i en zijn buren j; z_{ij} is het aantal buren van soort j. In de Weiss-veldbenadering wordt de formule voor de susceptibiliteit:

$$\chi = \frac{C}{T-\Theta}, \quad \text{waarbij} \quad \Theta = C\sum_{ij} z_{ij} J_{ij}\,.$$

Deze formule is alleen geldig voor hoge temperatuur ($T \gg \Theta$). De asymptotische curietemperatuur Θ is dus een maat voor de algebraïsche som van de interacties tussen de ionen. Is Θ positief (ferromagnetische interactie), dan ordenen de momenten zich parallel zonder uitwendig veld beneden een curietemperatuur $T_C \approx \Theta$. Is Θ negatief (hoofdzakelijk antiferromagnetische wisselwerking), dan treedt beneden een bepaalde

[5] J. Kanamori, J. appl. Phys. **31**, suppl., blz. 14S, 1960.
[6] R. J. Arnott, A. Wold en D. B. Rogers, J. Phys. Chem. Solids **25**, 161, 1964.
[7] Arnott, Wold en Rogers [6] vinden een orthorombische vervorming in dit gebied; zie fig. 9 en 10. Bij 120 °K hebben wij dit niet waargenomen. Wel werden in dit gebied röntgenreflexies van een kubische faze waargenomen, waarvan de intensiteit afnam bij verdere temperatuurverlaging. Dit is waarschijnlijk het gevolg van inhomogeniteit van de ionenverdeling en/of spanning in de poederkorrels.
[8] g is 2 als het baanmoment nul is. Afwijkingen van g van 2 zijn een maat voor de baanbijdrage in het magnetisch moment $\mu = \beta g\sqrt{S(S+1)}$ van het ion.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

temperatuur, die Néel-temperatuur T_N wordt genoemd, ordening in subroosters op (zie fig. 10).

Uit magnetische susceptibiliteitsmetingen kan men dus niet alleen gegevens verkrijgen over de elektronenconfiguratie van de ionen, maar ook over de wisselwerking tussen de ionen. De magnetische ionen zijn veelal zover van elkaar verwijderd dat een directe interactie tussen de elektronen verwaarloosbaar klein moet zijn. De wisselwerking is vaak sterk in die gevallen waarbij zich op de verbindingslijn van twee positieve ionen een negatief ion bevindt. Hieruit blijkt dat het anion een essentiële rol speelt bij de magnetische wisselwerking. Dit wordt toegeschreven aan een afwijking van het tot dusver gebruikte extreem ionogene model. De pure d-banen worden vervangen door een combinatie van een d-baan met een p-baan van het negatieve ion: $\varphi = d + \alpha p$. De elektronen die in het zuiver ionogene model om de metaalkern gelokaliseerd zijn, verblijven nu ook bij de kern van het anion [9]. Deze afwijking van het ionogene beeld noemt men covalentie.

Een uitgebreide bespreking van de theorieën over de magnetische wisselwerking is hier niet op zijn plaats [10]. Het is echter wel mogelijk aan de hand van een geschematiseerd voorbeeld in te zien waarom in bepaalde configuraties de wisselwerking positief en in andere gevallen negatief is.

Als voorbeeld kiezen we de magnetische interactie tussen Ni^{2+}-ionen, in het geval dat deze zodanig over de octaëderholten van een chloorionenstapeling verdeeld zijn dat alle hoeken Ni^{2+}-Cl-Ni^{2+} gelijk aan 90° zijn. De t_{2g}-banen van de metaalionen zijn geheel gevuld. In ieder van de e_g-banen bevindt zich één elektron. In *fig. 12* zijn de $d_{x^2-y^2}$-banen van twee nikkelionen en de p_x- en p_y-banen van een chloorion getekend. De p-baan die parallel aan de verbindingslijn tussen het positieve en het negatieve ion georiënteerd is, noemt men p_σ; de p-baan die loodrecht op deze verbindingslijn staat noemt men p_π. Indien men let op de tekens van de golffuncties, kan men in fig. 12 zien dat de overlapping $\int d_{x^2-y^2}\, p_\sigma d\tau$ tussen $d_{x^2-y^2}$ en de p_σ-baan positief is, terwijl de overlapping $\int d_{x^2-y^2}\, p_\pi d\tau$ nul is. De ongepaarde elektronen van de beide nikkelionen komen dus ter plaatse van het chloorion samen in verschillende p-banen. Dezelfde elektrostatische wisselwerking die bij de d-elektronen tot parallelle spinoriëntatie voert (regel van Hund), veroorzaakt hier een positieve wisselwerking tussen spins van de nikkelionen. De overlapping tussen de d_{z^2}-banen en de p-banen van het chloorion is precies analoog als voor $d_{x^2-y^2}$.

Een voorbeeld van een verbinding waarin alleen hoeken Ni-Cl-Ni van ongeveer 90° voorkomen, is $NiCl_2$. De asymptotische curietemperatuur Θ is 80 °K, hetgeen in overeenstemming met het voorgaande op positieve Ni-Ni-wisselwerking wijst.

Is de hoek Ni-Cl-Ni gelijk aan 180°, dan overlappen de $d_{x^2-y^2}$-banen van de nikkelionen dezelfde p_σ-baan (*fig. 13*). In dit geval kan het elektron van het ene nikkelion via deze p_σ-baan worden overgebracht in de d-baan van het andere nikkelion. Dit is, volgens het Pauli-verbod, echter slechts mogelijk indien de beide spins antiparallel zijn. Dit overdrachtseffect, dat dus tot negatieve wisselwerking leidt, wordt verondersteld sterker te zijn dan de eerder besproken positieve wisselwerking. In $KNiF_3$ komen alleen hoeken Ni-F-Ni van 180° voor. Inderdaad is deze verbinding antiferromagnetisch. De ordeningstemperatuur is $T_N = 275$ °K.

Op de bovenbeschreven wijze heeft men voor alle configuraties de wisselwerking tussen de spins der ionen geschat [11]. Het voorspelde teken van de interactie komt in veel gevallen overeen met het teken van de experimenteel bepaalde magnetische wisselwerking.

Tot slot bespreken we de wisselwerking tussen driewaardige chroomionen voor het geval dat de

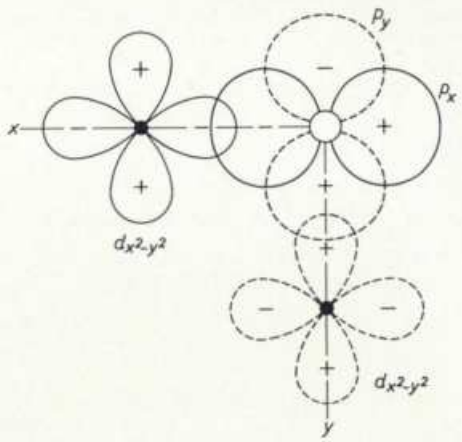


Fig. 12. Schematische voorstelling van de overlapping van $d_{x^2-y^2}$-banen van twee nikkelionen met de p_x- en de p_y-baan van een chloorion voor het geval dat de hoek Ni-Cl-Ni gelijk aan 90° is. Voor banen die op dezelfde wijze (getrokken òf gestippeld) zijn getekend, is de overlapping $\int d_{x^2-y^2}\, p\, d\tau$ ongelijk aan nul.

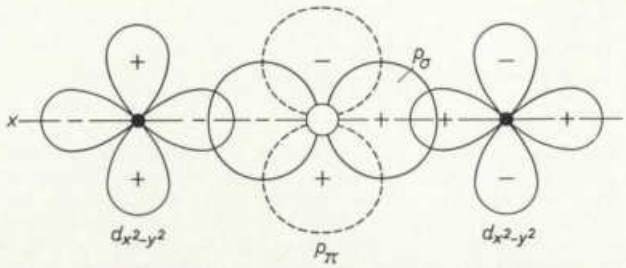


Fig. 13. Schematische voorstelling van de overlapping van $d_{x^2-y^2}$-banen van twee nikkelionen met de p_σ- en de p_π-baan van een chloorion indien de hoek Ni-Cl-Ni gelijk aan 180° is. Er is geen overlapping tussen $d_{x^2-y^2}$-banen en de p_π-baan.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

hoek Cr-anion-Cr gelijk aan 90° is. Het Cr^{3+}-ion heeft drie *d*-elektronen. De t_{2g}-banen bevatten ieder één elektron. In *fig. 14* zijn enkele combinaties van t_{2g}-banen van twee chroomionen met *p*-banen van het anion getekend. Voor t_{2g}-banen is er overlapping met p_π-banen. Alleen bij de combinatie d_{xy}-p_y-d_{yz} is overdracht van een *d*-elektron mogelijk. Deze combinatie geeft een negatieve bijdrage tot de wisselwerking, terwijl drie andere combinaties tot positieve interactie leiden. Voor deze situatie wordt verwacht dat de resulterende wisselwerking zwak positief of negatief is. In oxiden is de Cr-O-Cr-interactie over 90° echter sterk negatief. Dit effect wordt toegeschreven aan directe overlapping van t_{2g}-banen (*fig. 15*).

De verbindingen $NaCrX_2$ (met X = O, S, Se) hebben de geordende NaCl-structuur, de verbindingen ACr_2X_4 (met A = Zn of Cd, X = O, S, Se) de spinelstructuur. In beide kristalstructuren komen uitsluitend hoeken Cr-anion-Cr van ongeveer 90° voor. In de oxiden is de wisselwerking negatief, in de sulfiden en seleniden positief (zie *tabel IV*). Doordat de afstand tussen de chroomionen in de reeks (O, S, Se) toeneemt, zal de negatieve bijdrage tot de wisselwerking die aan *directe* overlapping der t_{2g}-banen wordt toegeschreven, afnemen. Zowel de positieve als de negatieve bijdrage tot de interactie *via het anion* zullen door toenemende covalentie, d.w.z. toenemende α, in de reeks O, S, Se juist toenemen. Zodat het bovenbeschreven beeld overeenstemt met de experimentele gegevens indien de wisselwerking Cr-anion-Cr positief is.

In het voorgaande is getracht duidelijk te maken dat de kristalveldtheorie een kwalitatieve verklaring geeft voor de eigenschappen van een groot aantal verbindingen van overgangsmetaalionen, zoals ver-

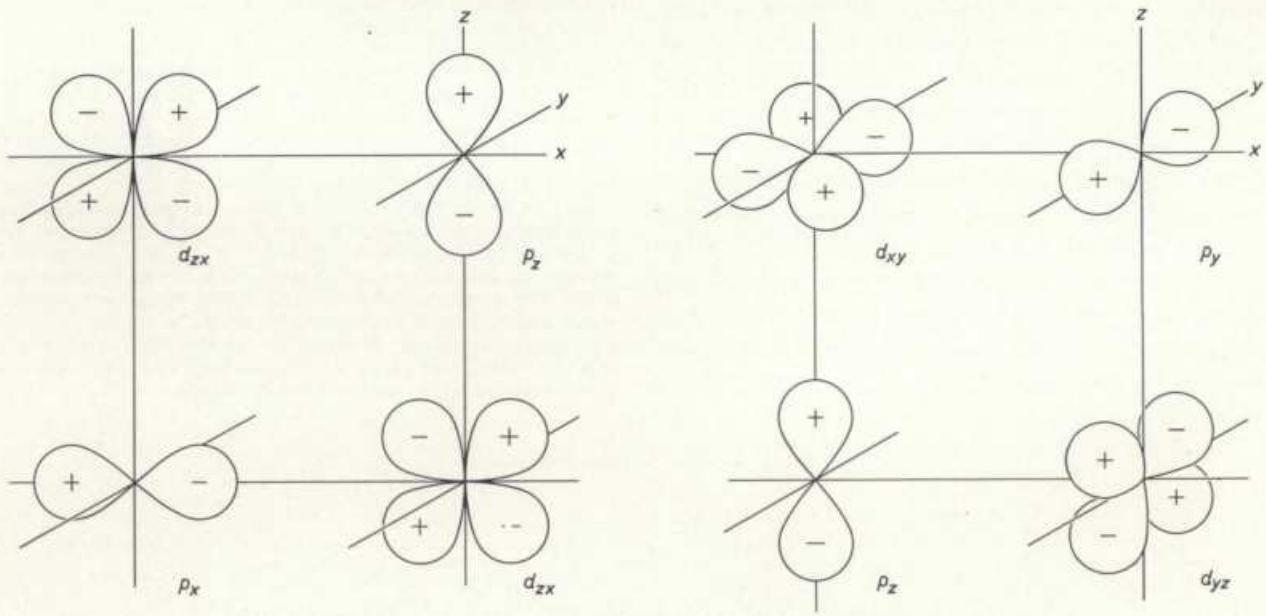


Fig. 14. Schematische voorstelling van de overlapping tussen de d_{xy}-banen van twee chroomionen met de p_x-, p_y- en p_z-baan van een anion.

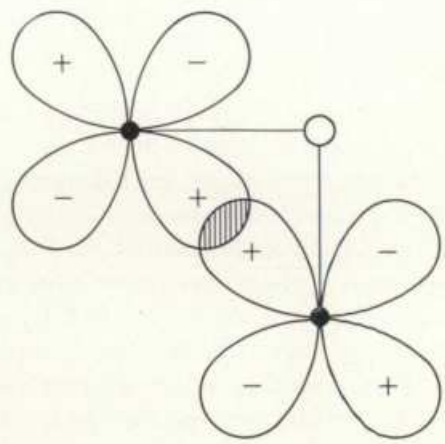


Fig. 15. Schematische voorstelling van de directe overlapping tussen de d_{xy}-banen van twee chroomionen, bij kleinere afstand Cr-Cr dan in fig. 14.

[9] Proeven met paramagnetische resonantie hebben aangetoond dat b.v. in MnF_2 een zekere *d*-elektronendichtheid in de omgeving van de fluorkernen aanwezig is.

[10] P. W. Anderson in: Magnetism, Vol. I (geredigeerd door G. T. Rado en H. Suhl), Academic Press, New York 1963.

[11] J. B. Goodenough, Magnetism and the chemical bond, Interscience Publ., New York 1963.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Tabel IV. Afstand Cr-Cr en asymptotische curietemperatuur Θ van enkele verbindingen waarin alleen hoeken Cr-anion-Cr van ongeveer 90° voorkomen.

	Cr-Cr-afstand in Å	Θ in °K
$NaCrO_2$	2,98	−354
$NaCrS_2$	3,53	+ 30
$NaCrSe_2$	3,71	+130
$ZnCr_2O_4$	2,89	−380
$CdCr_2S_4$	3,62	+156
$CdCr_2Se_4$	3,80	+210

vorming van de kristalstructuur bij lage temperatuur, voorkeur voor bepaalde coördinatie en het voorkomen in hoge en lage spintoestand. Hoewel een kwantitatieve berekening van de elektronentoestanden (nog) niet mogelijk is, komt men door eenvoudige combinaties van anion- en kation-golffuncties te nemen tot kwalitatief juiste regels voor de magnetische wisselwerking. Deel II van dit artikel zal laten zien hoe men door toepassing van deze regels, gecombineerd met kennis van kristalstructuren, probeert verbindingen met bepaalde gewenste magnetische eigenschappen te realiseren.

Samenvatting. De kristalveldtheorie is een nuttig hulpmiddel bij de bestudering van de kristalchemie van oxiden der overgangsmetaalionen. De theorie wordt hier eerst toegepast op een ion met één *d*-elektron; de splitsing van het *d*-niveau bij resp. octaëdrische en tetraëdrische omringing door 6 of 4 negatieve ionen wordt besproken. Vervolgens worden elektronentoestand en spinmoment afgeleid voor ionen met meer *d*-elektronen in dezelfde twee gevallen van coördinatie. Indien het kristalveld sterk is ten opzichte van de elektrostatische afstoting tussen de *d*-elektronen, kan de regel van Hund doorbroken worden; hierdoor komen de ionen in de zg. „lage spintoestand" voor. Dit verschijnsel wordt aan de hand van enkele voorbeelden besproken.

De metaalionen ondervinden, afhankelijk van het aantal *d*-elektronen, een stabilisatie in het kristalveld. Deze kristalveldstabilisatie is verschillend voor octaëdrische en tetraëdrische omringing door anionen. Een sterke voorkeur van bepaalde ionen zoals b.v. Cr^{3+} voor octaëderholten is hiervan het gevolg. Een verlaging van de symmetrie van het kristalveld geeft voor bepaalde ionen een extra-kristalveldstabilisatie. Dit effect, het Jahn-Teller-effect, verklaart een aantal spontane deformaties van het kristalrooster die optreden bij oxiden waarin Mn^{3+}- of Cu^{2+}-ionen in octaëderholten of Cu^{2+}- of Ni^{2+}-ionen in tetraëderholten voorkomen. De deformatie van het rooster die veelal (b.v. bij CoO) optreedt indien de magnetische momenten zich ordenen, kan door de koppeling tussen spinmoment en baanmoment van de metaalionen verklaard worden. De competitie tussen het Jahn-Teller-effect en de deformatie ten gevolge van spin-baan-koppeling wordt aan de hand van het systeem $NiCr_2O_4$-$NiFe_2O_4$ besproken.

Tot slot wordt in het kort aangegeven hoe men uit susceptibiliteitsmetingen de grootte van het magnetisch moment en de wisselwerking tussen de momenten van de metaalionen kan afleiden. In een kwalitatieve beschouwing wordt duidelijk gemaakt dat de magnetische interactie tussen Ni^{2+}-ionen positief is als de hoek Ni^{2+}-anion-Ni^{2+} gelijk aan 90° is, en dat de interactie negatief is als deze hoek 180° is. De interactie tussen Cr^{3+}-ionen in oxiden, sulfiden en seleniden, waarin de hoek Cr-anion-Cr ongeveer 90° is, wordt eveneens besproken.

II. Magnetische verbindingen met spinelstructuur

G. Blasse

Inleiding

Een belangrijk deel van het onderzoek van de oxiden van de overgangselementen houdt zich bezig met het verband tussen enerzijds de kristalstructuur en de chemische samenstelling en anderzijds hun magnetische eigenschappen. Door een juiste keuze van de samenstelling is het binnen zekere grenzen mogelijk gewenste magnetische eigenschappen vooraf te kiezen. In dit artikel willen we deze werkwijze, die weleens „ionic engineering" genoemd is, illustreren aan een aantal voorbeelden. We beperken ons hierbij tot materialen die de spinelstructuur bezitten, omdat vele toegepaste materialen deze structuur hebben. Voor het verkrijgen van wetenschappelijk inzicht is het dikwijls nodig om verbindingen met nog eenvoudiger structuur te bestuderen, b.v. met perovskiet- of steenzoutstructuur. Deze verbindingen vertonen echter geen bruikbare magnetische eigenschappen. Anderzijds bestaan er ook materialen met zeer ingewikkelde kristalstructuren (b.v. granaten en hexagonale ferrieten), maar daarbij is het verband tussen eigenschappen en chemische samenstelling veel moeilijker te doorzien [1].

Een sprekend voorbeeld van de invloed van de samenstelling op de magnetische eigenschappen is het volgende. Zinkferriet ($ZnFe_2O_4$) en magnesiumferriet

Dr. G. Blasse, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

($MgFe_2O_4$) zijn analoge verbindingen van de vorm $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ (Me = metaal). Beide hebben de spinelstructuur, en de ionen waaruit de een is samengesteld zijn in magnetisch opzicht equivalent met die van de ander: Fe^{3+} is paramagnetisch, Mg^{2+} en Zn^{2+} zijn beide diamagnetisch. De magnetische eigenschappen zijn echter sterk verschillend. $MgFe_2O_4$ vertoont een spontaan magnetisch moment en heeft een zeer hoge curietemperatuur (715 °K), $ZnFe_2O_4$ heeft geen magnetisch moment, zelfs niet bij lage temperatuur. Deze verschillen worden blijkbaar veroorzaakt door de keuze van het tweewaardige diamagnetische ion in de samenstelling $Me^{2+}Fe_2O_4$.

De spinelstructuur

We kunnen stellen dat het niet mogelijk is op zinvolle wijze een magnetisch materiaal op te bouwen indien de kristalstructuur niet bekend is. Daarom volgt hier eerst een beschrijving van de spinelstructuur.

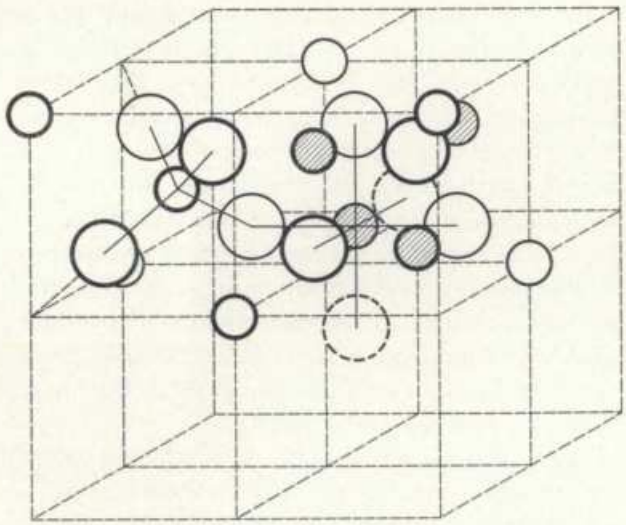


Fig. 1. De spinelstructuur. De posities van de ionen in twee octanten van de eenheidscel zijn weergegeven. De grote cirkels stellen anionen voor, de kleine gearceerde cirkels octaëdrisch omringde kationen (B-plaatsen) en de kleine open cirkels tetraedrisch omringde kationen (A-plaatsen).

Verbindingen met spinelstructuur hebben als algemene chemische formule AB_2X_4. Hierin stelt X een anion voor (in de meeste gevallen het O^{2-}-ion). Deze anionen vormen een kubisch dichtgestapelde pakking. Hierin blijven voor de kleinere kationen holten over, die omringd zijn door vier of door zes anionen, in de vorm van een regelmatige tetraëder of octaëder (zie *fig. 1*). A stelt een kation voor op een tetraëderplaats (of A-plaats) en B een kation op een octaëderplaats (of B-plaats). We zien dus dat er voor de kationen twee mogelijke plaatsen in de structuur zijn. Op deze structurele bijzonderheid berust het feit dat ferrieten met spinelstructuur een magnetisch moment kunnen hebben. De verklaring van de eigenschappen van dit soort verbindingen wordt hierdoor echter gecompliceerd, zoals later zal blijken.

Laten we eens in het algemeen ferrieten met de reeds genoemde samenstelling $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ beschouwen. De kationenverdeling over de A- en B-plaatsen kan als volgt zijn:

a) $Me^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$, dus A = Me^{2+} en B = Fe^{3+},

b) $Fe^{3+}[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4$, dus A = Fe^{3+} en B = Me^{2+} en Fe^{3+}.

De kationen op B-plaatsen hebben we hier volgens gebruik tussen rechte haken geplaatst. De verdeling (a) noemt men normaal, de verdeling (b) invers. Daartussen zijn nog allerlei gradaties mogelijk.

Men kan zich afvragen voor welke verdeling de energie zo laag mogelijk is. De kationenverdeling wordt bepaald door een groot aantal energietermen, die elkaar gedeeltelijk tegenwerken: als voor een bepaalde samenstelling sommige termen de normale verdeling begunstigen, zullen andere termen deze juist tegenwerken, doordat ze de inverse verdeling begunstigen. Daarom is het moeilijk, meestal zelfs onmogelijk, te voorspellen welke verdeling gerealiseerd zal worden. De volgende energietermen spelen een rol [2]:

a) De Madelung-energie, die zijn oorsprong vindt in de elektrostatische aantrekking en afstoting tussen de positieve en negatieve ionen. Uit elektrostatische overwegingen volgt b.v. dat het energetisch gunstig is om op A-plaatsen grote laaggeladen ionen of kleine hooggeladen ionen te hebben.

b) De Born-energie, die verband houdt met de afstoting tussen de elektronenwolken van de ionen.

c) De ordeningsenergie, indien er zich kationen met verschillende lading op één soort plaatsen bevinden: door ordening wordt de elektrostatische afstoting tussen de kationen geminimaliseerd (de hooggeladen kationen omringen zich zoveel mogelijk met laaggeladen ionen). Berekeningen van deze drie energietermen zijn in de jaren veertig door een aantal medewerkers van ons laboratorium uitgevoerd [3].

d) De energie die verband houdt met de voorkeur van bepaalde ionen voor tetraëdrische dan wel octaëdrische omringing (zie ook deel I van dit artikel). Bekende voorbeelden zijn de voorkeur van het Zn^{2+}-ion ($3d^{10}$-con-

[1] Verbindingen met andere kristalstructuren vindt de lezer in een recent overzichtsartikel behandeld: G. Blasse, in: Progress in Ceramic Science (red. J. E. Burke), Pergamon Press, deel 4, 133-193, 1966.

[2] Voor een uitvoeriger overzicht zie men: G. Blasse, dissertatie Leiden, 1964 (ook gepubliceerd als Philips Res. Repts. Suppl. 1964, No. 3).

[3] E. J. W. Verwey, F. de Boer en J. H. van Santen, J. chem. Phys. **16**, 1091, 1948.
F. de Boer, J. H. van Santen en E. J. W. Verwey, J. chem. Phys. **18**, 1032, 1950.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

figuratie) voor een tetraëdrische en van het Cr^{3+}-ion ($3d^3$-configuratie) voor een octaëdrische omringing. De in deel I besproken kristalveldtheorie geeft als algemeen resultaat dat ionen met configuratie d^1, d^2, d^4, d^6, d^7 en d^9 een zekere voorkeur en ionen met configuratie d^3 en d^8 een sterke voorkeur voor octaëdrische omringing hebben, terwijl ionen met configuratie d^0, d^5 en d^{10} geen voorkeur hebben. De kristalveldtheorie houdt echter geen rekening met afwijkingen van het ionogene bindingsmodel, die zeker optreden (zie deel I). Wij hebben daarom getracht deze voorkeursenergie te benaderen met behulp van de algemenere, maar meer ingewikkelde ligandenveldtheorie [2]. Er moeten dan echter nogal wat vereenvoudigingen worden ingevoerd om tot een resultaat te komen, zodat dit resultaat niet veel betrouwbaarder zal zijn dan dat uitgaande van de kristalveldtheorie. Gevonden werd: een voorkeur voor tetraëdrische omringing hebben ionen met configuratie d^5, d^6, d^7, d^9 en d^{10}, geen voorkeur hebben ionen met configuratie d^0, d^1, d^2, d^4 en d^8, en een voorkeur voor octaëdrische omringing hebben ionen met configuratie d^3.

e) De polarisatie-energie van het anion. Het anion is ongeveer tetraëdrisch omringd door één kation op een A-plaats en drie kationen op B-plaatsen. Door de positieve ladingen extreem te verdelen, b.v. laaggeladen ionen op A-plaatsen en hooggeladen ionen op B-plaatsen, ontstaat een sterk elektrisch veld ter plaatse van het anion, dat hierdoor gepolariseerd wordt.

Een uitvoerige studie van de kationenverdeling in de spinelstructuur laat zien dat de laatste twee energietermen vaak de doorslag geven, doordat voor verschillende verdelingen de eerste drie elkaar ruwweg compenseren. Dit dient men echter als een vuistregel te beschouwen.

We geven nu enkele voorbeelden.

Het spinel $MgAl_2O_4$, dat uitsluitend ionen met edelgasconfiguratie bevat, is normaal: $Mg^{2+}[Al_2^{3+}]O_4$. Als het Mg^{2+}-ion nu vervangen wordt door andere tweewaardige ionen, b.v. Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} of Cu^{2+} (elektronenconfiguratie resp. $3d^5$, $3d^6$, $3d^7$, $3d^8$, $3d^9$), dan blijft de normale verdeling behouden, uitgezonderd in het geval van $NiAl_2O_4$, dat bijna geheel invers is. Dit wijst erop dat het Ni^{2+}-ion een grotere voorkeur voor B-plaatsen heeft — of althans minder voorkeur voor A-plaatsen — dan de andere genoemde tweewaardige ionen, in overeenstemming met de beide regels genoemd onder (d), zodat de inverse verdeling van $NiAl_2O_4$ moet worden toegeschreven aan de voorkeursenergieterm.

Vervangt men het Al^{3+}-ion in $MgAl_2O_4$ door andere driewaardige ionen, b.v. Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+} of Ga^{3+} (resp. $3d^1$, $3d^2$, $3d^3$, $3d^4$, $3d^5$, $3d^{10}$), dan vindt men opnieuw een normale verdeling, uitgezonderd in het geval van Fe^{3+} en Ga^{3+}. Deze driewaardige ionen verdringen het Mg^{2+}-ion van de A-plaatsen. Dit is in overeenstemming met de tweede voorkeursregel in (d).

De invloed van de polarisatie-energie wordt goed geïllustreerd door de spinellen die behalve twee soorten kationen ook lithium bevatten, b.v. $LiMe^{2+}Me^{5+}O_4$ en $LiMe^{3+}Me^{4+}O_4$. In deze spinellen wordt het Li^+-ion steeds op A-plaatsen gevonden, zodat de laag- en hooggeladen ionen asymmetrisch rond het anion gegroepeerd zijn en de polarisatie-energie groot is. Van deze verdeling wordt slechts dan afgeweken als er kationen aanwezig zijn die een sterke voorkeur voor A-plaatsen vertonen, zoals in het geval van $LiFeTiO_4$ en $LiGaTiO_4$.

Een inzicht in de factoren die de kationenverdeling bepalen, kan het best worden verkregen door bestudering van een reeks van verbindingen waarin slechts één kation gevarieerd wordt. Dit is dan ook de methode die bij het onderzoek is gevolgd.

Magnetische eigenschappen

De magnetische eigenschappen van verbindingen met spinelstructuur, in het bijzonder van de ferrieten, zijn verklaard door Néel [4]. In een spinel $A[B_2]O_4$ met paramagnetische ionen A en B kan men de volgende magnetische wisselwerkingen onderscheiden:

a) AB-wisselwerking, een magnetische interactie tussen kationen op tetraëder- en op octaëderplaatsen,

b) BB-wisselwerking, een magnetische interactie tussen de kationen op octaëderplaatsen onderling. (De analoge wisselwerking tussen kationen op tetraëderplaatsen, de AA-wisselwerking, is zeer zwak, doordat de afstand tussen de kationen op A-plaatsen groot is. Deze wisselwerking wordt daarom verwaarloosd.)

Néel nam aan dat de AB-wisselwerking negatief is en sterk ten opzichte van de BB-wisselwerking: de magnetische structuur van een spinel, d.i. de wijze waarop de magnetische momenten in het kristalrooster ten opzichte van elkaar georiënteerd zijn, kan dan schematisch worden weergegeven als $\vec{A}\,[\overleftarrow{B}\ \vec{B}]O_4$. Het teken van de BB-wisselwerking doet hierbij niet ter zake. De AB-wisselwerking richt de momenten op alle A-plaatsen antiparallel met die van alle B-plaatsen. Daar in het algemeen het magnetisch moment van twee B-ionen niet gelijk zal zijn aan dat van één A-ion, resulteert een magnetisch moment dat gelijk is aan het verschil van de magnetische momenten op A- en op B-plaatsen. Dit verschijnsel noemt men ferrimagnetisme.

Een concreet voorbeeld is nikkelferriet met kationenverdeling, $Fe[NiFe]O_4$. Het Fe^{3+}-ion ($3d^5$) heeft een magnetisch moment van 5 μ_B, het Ni^{2+}-ion ($3d^8$) een magnetisch moment van ongeveer 2,3 μ_B [5]. Het resulterend magnetisch moment is dus $m = m_B - m_A = (5\,\mu_B + 2{,}3\,\mu_B) - 5\,\mu_B = 2{,}3\,\mu_B$. Experimenteel wor-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

den waarden tussen 2,2 μ_B en 2,3 μ_B gevonden (zie b.v. de aangehaalde publikatie [2]), zodat de overeenstemming tussen theorie en experiment goed is.

Op deze wijze wordt ook het verschil tussen de magnetische eigenschappen van $MgFe_2O_4$ en $ZnFe_2O_4$ (zie de Inleiding) duidelijk. Terwijl $MgFe_2O_4$ bijna invers is ($Mg_{0,1}\overrightarrow{Fe_{0,9}}[Mg_{0,9}\overleftarrow{Fe_{1,1}}]O_4$), is $ZnFe_2O_4$ normaal ($Zn[Fe_2]O_4$), want Zn^{2+} heeft een voorkeur voor A-plaatsen. $MgFe_2O_4$ heeft dus een magnetisch moment $(1,1-0,9)\times 5\ \mu_B = 1\ \mu_B$, dank zij de negatieve interactie tussen ongelijke aantallen Fe^{3+}-ionen op A- en op B-plaatsen. In $ZnFe_2O_4$ heeft men echter geen AB-wisselwerking (Zn^{2+} is diamagnetisch). Tot zeer lage temperatuur gedraagt $ZnFe_2O_4$ zich inderdaad paramagnetisch; dit bewijst tevens dat de BB-wisselwerking tussen Fe^{3+}-ionen zeer zwak is.

Het is interessant erop te wijzen dat het magnetisch moment van $MgFe_2O_4$ ongelijk nul is dank zij de kleine *afwijking* van de inverse kationenverdeling. Voor het hypothetische geheel inverse $Fe[MgFe]O_4$ zou men een magnetisch moment gelijk aan nul verwachten.

De hypothese van Néel impliceert de mogelijkheid van anomale magnetisatie-temperatuur-krommen (*M-T*-curven). Voor een ferromagnetisch materiaal neemt de verzadigingsmagnetisatie af met toenemende temperatuur en verdwijnt bij de curietemperatuur (zg. Brillouin-curve, *fig. 2*). Voor een ferrimagnetisch materiaal kan men onder bepaalde omstandigheden een geheel ander verloop verwachten. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat de magnetisatie van een ferrimagnetische verbinding het verschil is tussen twee of meer subroostermagnetisaties. Indien nu de temperatuurafhankelijkheid van deze subroostermagnetisaties ongelijk is, kunnen er anomale *M-T*-curven ontstaan. Dit wordt schematisch aangetoond in *fig. 3*. Hierin zijn twee ongelijke subroostermagnetisaties, M_A en M_B, uitgezet als functie van de temperatuur. Het verschil $M_B - M_A$ is de magnetisatie M van de verbinding. Indien bij 0 °K geldt $|M_B| > |M_A|$ en M_B sneller met toenemende temperatuur afneemt dan M_A, ontstaat een *M-T*-curve met een compensatiepunt, waarbij noord- en zuidpool van teken omslaan (magnetisatiekromme van het type *N*, fig. 3*a*). Indien bij 0 °K echter $|M_B| < |M_A|$ is, dan ontstaat een curve met een maximum (magnetisatiekromme van het type *P*, fig. 3*b*). Beide anomale magnetisatiekrommen zijn, nadat Néel deze voorspeld had, ook experimenteel gevonden: de curve van het type *N* in ons laboratorium door Gorter en Schulkes [6], de curve van het type *P* door Maxwell en Pickart [7]. Dit verschijnsel wijst er duidelijk op dat in een ferrimagnetische verbinding meer dan één magnetisch rooster aanwezig moet zijn. Het verschijnsel van de magnetisatiekromme van het type *P* opent de mogelijkheid magnetische materialen te maken die in een bepaald temperatuurgebied een temperatuuronafhankelijke magnetisatie vertonen.

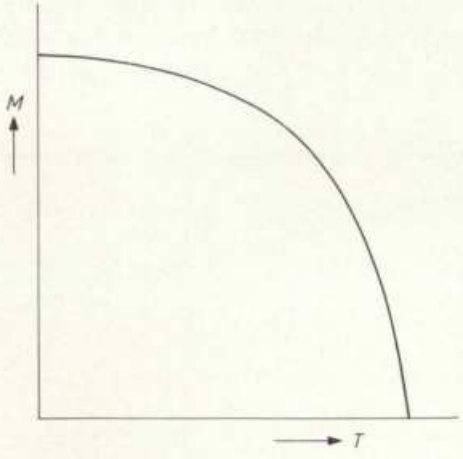


Fig. 2. De magnetisatie M als functie van de temperatuur T voor een ferromagnetische stof.

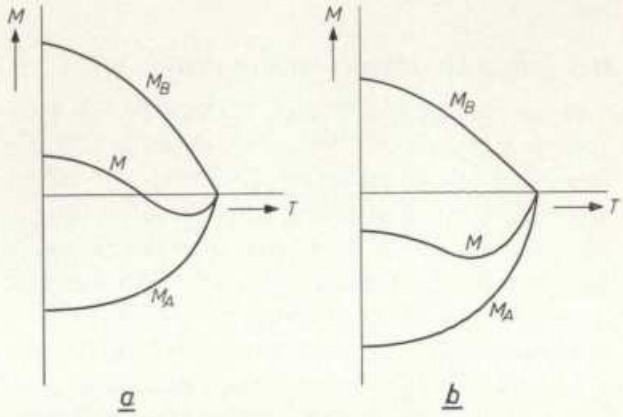


Fig. 3. Het ontstaan van anomale magnetisatie-temperatuur-krommen (*M-T*-curven) voor een ferrimagnetische stof. Uitgezet zijn de subroostermagnetisaties M_A en M_B (resp. negatief en positief). Deze verdwijnen bij dezelfde temperatuur (curietemperatuur), doordat ze slechts kunnen bestaan dank zij hun onderlinge wisselwerking (AB-wisselwerking). Het verschil $M_B - M_A$ is de magnetisatie M van de verbinding. Deze wordt experimenteel gemeten (M_A en M_B zijn niet direct meetbaar).

Voor de figuur is aangenomen dat M_B sneller afneemt met toenemende T dan M_A. Indien nu bij 0 °K geldt dat $|M_B| > |M_A|$, dan kan een *M-T*-curve met een compensatiepunt ontstaan (*a*); indien $|M_B| < |M_A|$, dan kan een curve met een maximum ontstaan (*b*). De eerste werd door Néel een curve van het type *N*, de tweede van het type *P* genoemd.

Een sterk verschillende temperatuurafhankelijkheid van de magnetische subroosters kan men realiseren

[4] L. Néel, Ann. Physique **3**, 137, 1948.
[5] Het spinmoment van Ni^{2+} ($3d^8$) bedraagt 2 μ_B, maar er is ook nog een bijdrage van het baanmoment.
[6] E. W. Gorter en J. A. Schulkes, Phys. Rev. **90**, 487, 1953.
[7] L. R. Maxwell en S. J. Pickart, Phys. Rev. **92**, 1120, 1953.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

door op de een of andere wijze een sterk negatieve BB-interactie te introduceren. Deze interactie breekt als het ware de parallelle oriëntatie van de momenten van de B-kationen op, zodat het magnetisch moment van het B-rooster snel afneemt. Deze situatie is ondersteld in fig. 3*a* en *b*.

We zullen nu laten zien hoe bepaalde magnetische eigenschappen door chemische substituties te realiseren zijn.

Het systeem nikkelferriet-vanadiet ($NiFe_{2-t}V_tO_4$)

Indien men in nikkelferriet, $Fe[NiFe]O_4$, het Fe^{3+}-ion vervangt door het V^{3+}-ion (configuratie $3d^2$), dan veranderen de magnetische eigenschappen drastisch. Met toenemend vanadiumgehalte nemen het magnetisch moment en de curietemperatuur af, terwijl de vorm van de *M-T*-curve sterk varieert. Wil men deze verschijnselen kunnen interpreteren, dan dient eerst de kationenverdeling van dit systeem bekend te zijn. Voorlopig beperken we ons tot lage vanadiumconcentraties, nl. $0 \leqq t \leqq 1$. De kationenverdeling blijkt dan te zijn $Fe[NiFe_{1-t}V_t]O_4$ [8]. Dit betekent dat het geïntroduceerde vanadium uitsluitend ijzerionen op B-plaatsen vervangt. Daar het V^{3+}-ion twee ongepaarde elektronen heeft, zal het magnetisch moment van dit ion ruwweg $2\ \mu_B$ bedragen. Dit betekent dus dat het totale magnetische moment kleiner wordt bij toenemend vanadiumgehalte, omdat het V^{3+}-ion een kleiner moment heeft dan het Fe^{3+}-ion waarvoor het in de plaats komt. Bij een bepaalde vanadiumconcentratie (nl. $t \approx 0{,}75$) worden de magnetisaties van A- en B-plaatsen zelfs aan elkaar gelijk, zodat het totale magnetische moment (bij 0 °K) nul bedraagt (zie *fig. 4*). Wordt de vanadiumconcentratie nog hoger, dan gaat de magnetisatie van het A-rooster die van het B-rooster overheersen, zoals b.v. in $Fe[NiV]O_4$: $M = M_B - M_A = (2{,}3\ \mu_B + 2\ \mu_B) - 5\ \mu_B = -0{,}7\ \mu_B$. We rekenen de magnetisatie van het B-rooster steeds positief, zodat de magnetische momenten voor $t > 0{,}75$ in fig. 4 negatief zijn uitgezet.

De afneming van de curietemperatuur (*fig. 5*) met toenemend vanadiumgehalte is eveneens gemakkelijk te begrijpen. De AB-wisselwerking tussen Fe^{3+}-ionen is nl. veel sterker dan die tussen Fe^{3+}- en V^{3+}-ionen, zodat met toenemend vanadiumgehalte de gemiddelde AB-wisselwerking afneemt. Daar de AB-wisselwerking de overheersende magnetische wisselwerking is, bepaalt deze in goede benadering ook de waarde van de curietemperatuur.

Bij hogere vanadiumconcentratie ($1 \leqq t \leqq 2$) wijken de waarden van de magnetisatie sterk af van die welke men voor enige redelijke kationenverdeling berekent met behulp van de hypothese van Néel. Dit betekent dat de BB-wisselwerking niet langer zwak is

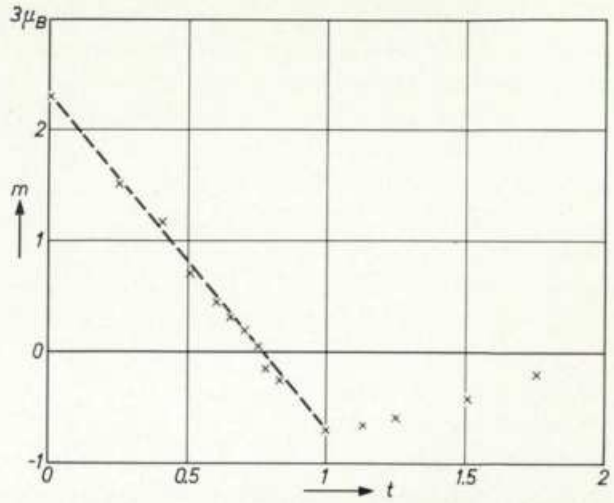


Fig. 4. Het magnetisch moment m (in aantal bohrmagnetonen μ_B) voor het systeem nikkelferriet-vanadiet ($NiFe_{2-t}V_tO_4$) als functie van het vanadiumgehalte t. De kruisjes geven experimenteel gevonden waarden aan. De rechte lijn is berekend voor de kationenverdeling $Fe[NiFe_{1-t}V_t]O_4$ op grond van de hypothese van Néel en met de volgende waarden voor de magnetische momenten van de ionen: Ni^{2+} 2,3 μ_B; Fe^{3+} 5 μ_B; V^{3+} 2 μ_B.

ten opzichte van de AB-wisselwerking. Inderdaad heeft men voor het spinel $Mg[V_2]O_4$, in welke verbinding de enig mogelijke magnetische wisselwerking de BB-wisselwerking tussen V^{3+}-ionen is, een asymptotische curietemperatuur gelijk aan —750 °K gevonden. De BB-interactie tussen V^{3+}-ionen moet dus wel sterk negatief zijn. Deze sterk negatieve BB-interactie brengt met zich mee dat de magnetische momenten op B-plaatsen bij een bepaalde vanadiumconcentratie (waarschijnlijk $t > 1$) niet langer parallel staan, maar zich onder een bepaalde hoek met elkaar oriënteren, zodat zowel aan de AB- als aan de BB-interactie tegemoet wordt gekomen. Zo kan men begrijpen dat de experimenteel gevonden magnetisaties sterk afwijken van die welke men verwacht volgens de hypothese van Néel.

We hebben reeds eerder betoogd dat sterke BB-interacties anomale *M-T*-curven zullen meebrengen. Deze zijn inderdaad voor bepaalde waarden van t ge-

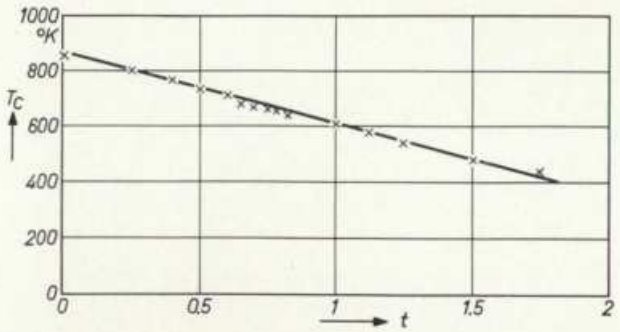


Fig. 5. De curietemperatuur T_C voor het systeem $NiFe_{2-t}V_tO_4$ als functie van het vanadiumgehalte t.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

vonden (zie *fig. 6*). Voor samenstellingen met $t < 0{,}75$ is de *M-T*-curve van het type *N*, voor samenstellingen met $t > 0{,}75$ is de curve van het type *P*. Dit is in goede overeenstemming met de theorie, daar de magnetisatie van de B-ionen groter is dan die van de A-ionen voor $t < 0{,}75$, zodat de situatie van fig. 3*a* gerealiseerd is, terwijl voor $t > 0{,}75$ de magnetisatie van de A-ionen groter is dan die van de B-ionen, zodat de situatie van fig. 3*b* optreedt. Hierbij wordt dus aangenomen dat de gemiddelde BB-wisselwerking sterk negatief is, hetgeen experimenteel gemakkelijk aan te tonen valt voor het spinel $Mg[V_2]O_4$ (zie boven).

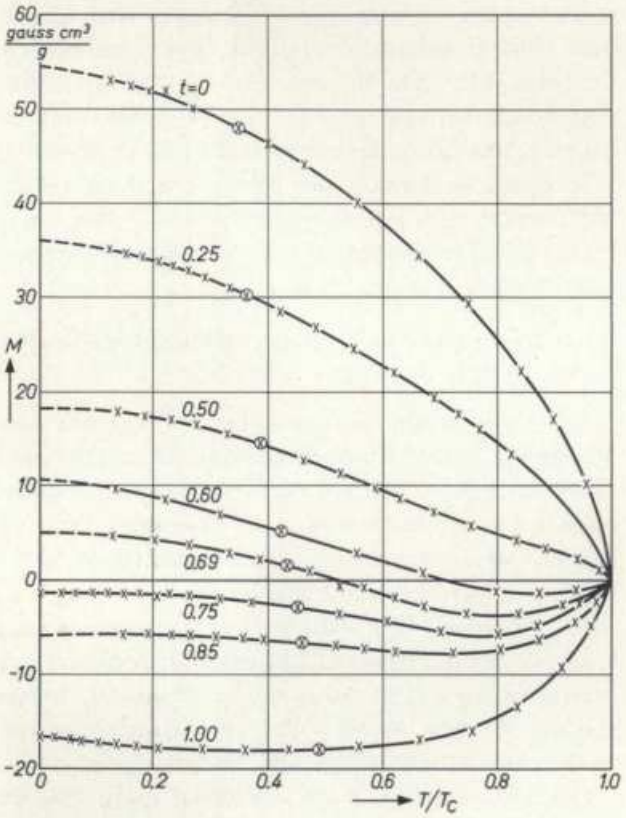


Fig. 6. De *M-T*-curve voor het systeem $NiFe_{2-t}V_tO_4$ voor verschillende waarden van t ($0 \leq t \leq 1$). Verticaal is uitgezet de magnetisatie M (in gauss cm³/gram), horizontaal de gereduceerde temperatuur, d.i. de temperatuur T waarbij de meting uitgevoerd is, gedeeld door de curietemperatuur T_C (die nog van t afhangt). De meetpunten bij kamertemperatuur zijn omcirkeld.

We zijn erin geslaagd een ferriet te maken met een lage, temperatuuronafhankelijke magnetisatie rond kamertemperatuur (nl. $NiFeVO_4$, de samenstelling met $t = 1$; zie fig. 6). Voor microgolfferrieten is deze eigenschap zeer gewenst. Helaas vertoont de stof met deze samenstelling een aantal andere eigenschappen, die het materiaal voor toepassing minder geschikt maken, namelijk een betrekkelijk lage elektrische weerstand (ongeveer 100 Ωcm) en een grote anisotropie.

Door het invoeren van een sterk negatieve BB-interactie hebben we hier de normale *M-T*-curve van nikkelferriet doen overgaan in anomale *M-T*-curven. Eerst werd de curve met een compensatiepunt verkregen, vervolgens die met een maximum (resp. type *N* en type *P*). Men kan zich nu afvragen of het ook mogelijk is in nikkelferriet een *positieve* BB-wisselwerking in te voeren en zodoende de normale *M-T*-curve eerst in een curve van het type *P* en daarna pas in een curve van het type *N* over te laten gaan.

Het systeem Ni-ferriet-antimonaat ($Ni_{1+2t}Fe_{2-3t}Sb_tO_4$)

De omgekeerde volgorde van *M-T*-curven (eerst type *P* en dan type *N*) is verkregen door een toenemend deel van de Fe^{3+}-ionen in nikkelferriet te vervangen door een combinatie van Ni^{2+}- en Sb^{5+}-ionen, volgens het schema $3Fe^{3+} \rightarrow 2Ni^{2+} + Sb^{5+}$. Zodoende ontstaan materialen waarvan de algemene samenstelling is $Ni_{1+2t}Fe_{2-3t}Sb_tO_4$. De maximale waarde van t die bereikt kan worden, bedraagt ongeveer 1/3. Voor $t > 1/3$ worden geen eenfazige spinellen meer verkregen ($NiSb_2O_6$ ontstaat als tweede faze). De magnetisatie en de *M-T*-curve als functie van t zijn weergegeven in *fig. 7* en *8*.

Het blijkt dat de kationenverdeling als volgt is. De Sb^{5+}-ionen bevinden zich uitsluitend op B-plaatsen. De Ni^{2+}-ionen bevinden zich voor het grootste deel op B-plaatsen. Het percentage Ni^{2+}-ionen op A-plaatsen neemt toe met toenemende waarde van t.

Ter illustratie geven wij de verdeling voor de twee uiterste samenstellingen, nl. voor $NiFe_2O_4$ ($t = 0$) en

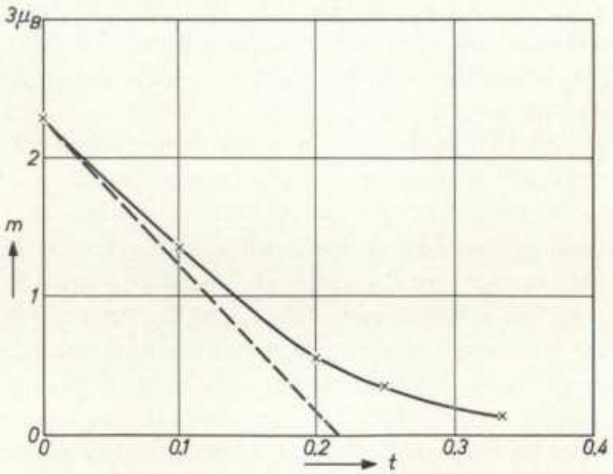


Fig. 7. Het magnetisch moment m voor het systeem nikkelferriet-antimonaat ($Ni_{1+2t}Fe_{2-3t}Sb_tO_4$). De kruisjes geven experimenteel gevonden waarden aan. De rechte lijn is berekend voor de kationenverdeling $Fe[Ni_{1+2t}Fe_{1-3t}Sb_t]O_4$, met andere woorden, met alle Ni^{2+}- en Sb^{5+}-ionen op B-plaatsen. In werkelijkheid bevindt een klein gedeelte van de nikkelionen zich op A-plaatsen.

[3] De wijzen waarop de kationenverdeling experimenteel te bepalen is, worden besproken en toegelicht in het aangehaalde artikel [2].

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

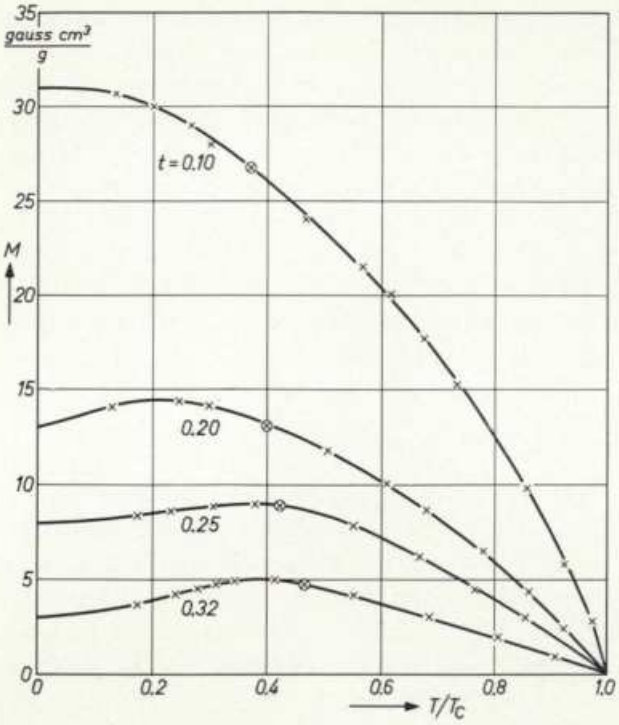


Fig. 8. De *M-T*-curve voor het systeem $Ni_{1+2t}Fe_{2-3t}Sb_tO_4$ voor verschillende waarden van t. Verticaal is uitgezet de magnetisatie per gram, horizontaal de gereduceerde temperatuur. De metingen bij kamertemperatuur zijn omcirkeld.

voor $Ni_{5/3}FeSb_{1/3}O_4$ ($t = 1/3$): in het eerste geval is de verdeling $Fe[NiFe]O_4$, in het tweede geval $Ni_{1/3}Fe_{2/3}[Ni_{4/3}Fe_{1/3}Sb_{1/3}]O_4$.

Men ziet uit fig. 8 dat de *M-T*-curve in dit systeem verandert van normaal naar type *P*. Het type *N* wordt hier niet gevonden. Dit is toe te schrijven aan het feit dat de toestand waarin de magnetisatie van de A-ionen groter is dan die van de B-ionen, niet wordt bereikt. Het optreden van een curve van het type *P* wijst op een positieve BB-interactie. Daar de BB-wisselwerkingen tussen Ni^{2+}-ionen onderling en tussen Fe^{3+}-ionen onderling uitermate zwak zijn, ligt het voor de hand te veronderstellen dat de BB-interactie tussen Ni^{2+} en Fe^{3+} positief is. Later zijn hiervoor op onafhankelijke wijze nadere aanwijzingen gevonden.

Zoals uit fig. 8 blijkt, zijn we er nu in geslaagd door invoering van een positieve BB-interactie een *M-T*-curve van het type *P* te verkrijgen. Het maximum in de curve ligt echter tussen 200 en 250 °K, hetgeen het materiaal voor toepassingen minder bruikbaar maakt. Bovendien is de vorm van de curve in het maximum vrij spits.

Het bestaan van positieve BB-interactie doet echter de vraag rijzen of het niet mogelijk is in plaats van een ferrimagnetisch een ferromagnetisch spinel te maken. Hierin zouden alle magnetische momenten parallel staan, waardoor een zeer grote magnetisatie bereikt zou kunnen worden.

Ferromagnetische oxiden met spinelstructuur

Daar het op theoretische gronden zeer onwaarschijnlijk is dat de AB-interactie tussen welke ionen dan ook ooit positief zal zijn, kan men een ferromagnetisch spinel alleen realiseren door op A-plaatsen diamagnetische kationen te plaatsen en op B-plaatsen paramagnetische kationen tussen welke een positieve interactie moet bestaan. Onlangs zijn stoffen gevonden waarin deze situatie inderdaad optreedt. Een voorbeeld is $Cu^+[Mg_{0,5}Mn^{4+}_{1,5}]O_4$ [9]. Het Cu^+-ion ($3d^{10}$) is diamagnetisch, evenals het Mg^{2+}-ion. Het Mn^{4+}-ion is het enige aanwezige paramagnetische ion. De magnetische interactie bestaat uit BB-wisselwerking tussen Mn^{4+}-ionen. Deze interactie blijkt positief te zijn, zodat het materiaal ferromagnetisch wordt. De curietemperatuur is echter laag, nl. 57 °K.

De systemen nikkelferriet-rodiet en kobaltferriet-rodiet ($NiFe_{2-t}Rh_tO_4$ en $CoFe_{2-t}Rh_tO_4$)

Ten slotte willen we nog laten zien hoe een diamagnetisch ion de kationenverdeling van paramagnetische ionen en derhalve de magnetische eigenschappen op geheel verschillende wijze kan beïnvloeden. Daartoe bekijken we de vervanging van Fe^{3+}-ionen door Rh^{3+}-ionen in nikkelferriet en kobaltferriet.

Het Rh^{3+}-ion ($4d^6$) verkeert in de lage spintoestand, d.w.z. de zes *d*-elektronen zijn gepaard, zodat dit ion diamagnetisch is ondanks de aanwezigheid van een onvolledig gevulde *d*-schil. (We verwaarlozen hier een zwak temperatuuronafhankelijk paramagnetisme.)

Het blijkt mogelijk te zijn spinellen te maken met de samenstelling $NiFe_{2-t}Rh_tO_4$ en $CoFe_{2-t}Rh_tO_4$. In de *figuren 9* en *10* is het magnetisch moment in deze systemen uitgezet als functie van de samenstelling.

De diamagnetische Rh^{3+}-ionen blijken uitsluitend octaëderplaatsen te bezetten. Terwijl nikkel- en kobaltferriet inverse spinellen zijn (resp. $Fe[NiFe]O_4$ en $Fe[CoFe]O_4$), zijn nikkel- en kobaltrodiet normaal (resp. $Ni[Rh_2]O_4$ en $Co[Rh_2]O_4$). In de onderhavige systemen moet dus een overgang optreden van een inverse naar een normale kationenverdeling.

In fig. 9 zijn behalve de experimentele waarden van de magnetisatie ook de waarden aangegeven die men berekent voor de verdeling $Fe[NiFe_{1-t}Rh_t]O_4$ op grond van de hypothese van Néel. Men ziet dat de overeenstemming in het concentratiegebied $0 < t < 1$ vrij goed is. Dat de experimentele waarden iets hoger zijn dan de berekende, kan op eenvoudige wijze verklaard worden door aan te nemen dat een klein gedeelte van de nikkelionen zich op tetraëderplaatsen bevindt. In het concentratiegebied $1 < t < 2$ moet de overgang van inverse naar normale verdeling plaatsvinden. Daar de concentratie van diamagnetische io-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

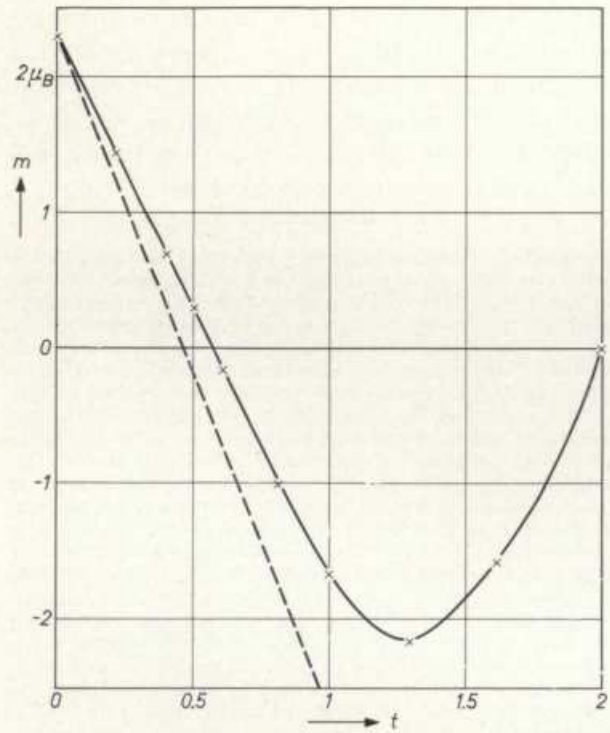


Fig. 9. Het magnetisch moment m voor het systeem nikkelferriet-rodiet ($NiFe_{2-t}Rh_tO_4$). Kruisjes geven experimenteel gevonden waarden weer. De rechte lijn is berekend voor de verdeling $Fe[NiFe_{1-t}Rh_t]O_4$, met andere woorden, met alle Ni^{2+}- en Rh^{3+}-ionen op B-plaatsen.

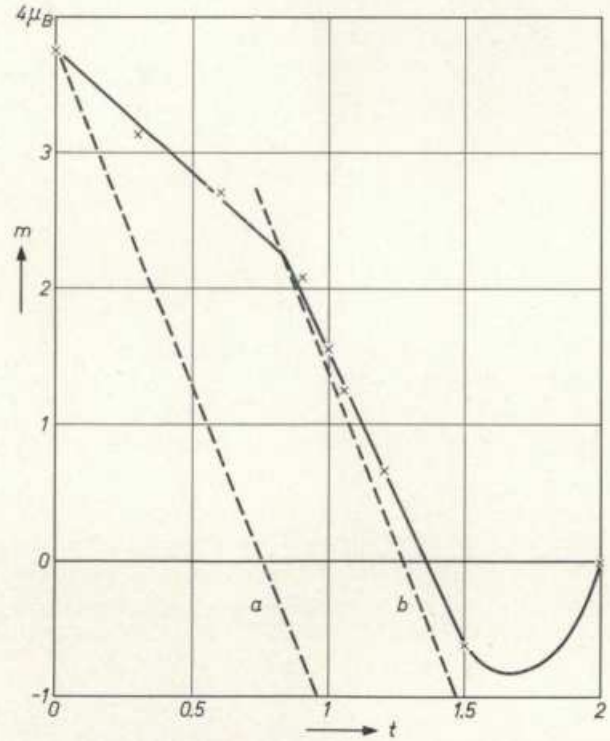


Fig. 10. Het magnetisch moment m voor het systeem kobaltferriet-rodiet ($CoFe_{2-t}Rh_tO_4$). Kruisjes geven experimenteel gevonden waarden weer. De rechte a is berekend voor de verdeling $Fe[CoFe_{1-t}Rh_t]O_4$ (Co^{2+} en Rh^{3+} op B-plaatsen), de rechte b voor de verdeling $Co[Fe_{2-t}Rh_t]O_4$ (alle Co^{2+}-ionen op A-plaatsen). Aangenomen is dat het magnetisch moment van Co^{2+} op B-plaatsen 3,75 μ_B en dat van Co^{2+} op A-plaatsen 3,6 μ_B bedraagt.

nen op B-plaatsen dan zeer groot wordt, mag men niet verwachten dat de hypothese van Néel nog langer geldig is. Een aantal paramagnetische ionen op A-plaatsen is dan namelijk door zoveel diamagnetische B-ionen omgeven dat het A-ion voor het magnetisme verloren gaat [10].

In het systeem $CoFe_{2-t}Rh_tO_4$ verloopt de overgang van invers naar normaal spinel op geheel andere wijze. Dit ziet men dadelijk in door de experimenteel gevonden magnetisaties te vergelijken met die welke men berekent voor de kationenverdeling $Fe[CoFe_{1-t}Rh_t]O_4$ (lijn a in fig. 10). Anderzijds hebben we ook berekend de magnetisaties die men moet verwachten voor de verdeling $Co[Fe_{2-t}Rh_t]O_4$, d.i. voor een normale verdeling; deze berekening levert de rechte lijn b in fig. 10. Men ziet dat in een niet onbelangrijk concentratiegebied er een goede overeenstemming bestaat tussen de laatste berekende waarden en de experimenteel gevonden waarden. Hieruit kan men dus concluderen dat het inverse kobaltferriet snel normaal wordt indien men de ijzerionen door rodiumionen vervangt.

Samenvattend komt men dus tot het volgende resultaat. Het systeem $NiFe_{2-t}Rh_tO_4$ is van $t = 0$ tot $t = 1$ invers en wordt tussen $t = 1$ en $t = 2$ normaal. Het systeem $CoFe_{2-t}Rh_tO_4$ daarentegen wordt reeds tussen $t = 0$ en $t = 1$ normaal en blijft dit voor $t > 1$. Het Rh^{3+}-ion heeft derhalve op de Ni^{2+}-Fe^{3+}-kationenverdeling een andere invloed dan op de Co^{2+}-Fe^{3+}-verdeling. Dit toont eens te meer aan hoe ingewikkeld het vraagstuk van de kationenverdeling is.

Hetzelfde verschil hebben wij waargenomen wanneer het Fe^{3+}-ion in resp. nikkel- en kobaltferriet vervangen wordt door andere driewaardige ionen dan Rh^{3+}, namelijk Al^{3+}, V^{3+} of Cr^{3+} [2].

Niet alleen de variatie van de magnetisatie als functie van de samenstelling (fig. 9 en 10) is afhankelijk van de wijze waarop in deze systemen de kationenverdeling van invers overgaat naar normaal, ook andere fysische eigenschappen variëren op verschillende wijze. Zo is b.v. in het systeem $NiFe_{2-t}Rh_tO_4$ voor de samenstelling met $t = 0$ ($NiFe_2O_4$) de curietemperatuur 858 °K, en voor de samenstelling met $t = 1$ ($NiFeRhO_4$) is deze 540 °K; in het systeem $CoFe_{2-t}Rh_tO_4$ zijn deze waarden resp. 790 en 355 °K. Een daling van de curietemperatuur is natuurlijk niet onverwacht, daar men een magnetisch ion door een niet-magnetisch vervangt. In het kobaltsysteem is deze daling echter veel groter dan in het overeenkomstige nikkelsysteem, hetgeen

[9] G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids **27**, 383, 1966 (no. 2).

[10] Op analoge wijze kan men aantonen dat bij een bepaalde samenstelling in het bekende en technisch belangrijke systeem nikkel-zinkferriet de hypothese van Néel niet langer opgaat en er een overgang optreedt van ferrimagnetisme ($NiFe_2O_4$) naar zwak antiferromagnetisme ($ZnFe_2O_4$).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

aan de verschillen in de kationenverdeling is toe te schrijven.

Ten slotte willen we er nog op wijzen dat de verbindingen $Ni[Rh_2]O_4$ en $Co[Rh_2]O_4$ ideale materialen zijn om de AA-wisselwerking in de spinelstructuur te bestuderen. We hebben hier uitsluitend paramagnetische ionen op A-plaatsen en diamagnetische ionen op B-plaatsen. Het blijkt dat de AA-wisselwerking op zichzelf wel zwak is, maar toch minder zwak dan verwacht [11]. Uit verder onderzoek is gebleken dat we hier niet met een echte AA-interactie te doen hebben, maar met een lange-afstandsinteractie, waarbij ook het diamagnetische Rh^{3+}-ion, dat de octaëderplaatsen bezet, een rol speelt. Daarom zouden we hier van ABA-wisselwerking willen spreken. We hebben redenen om aan te nemen dat deze ABA-wisselwerking in de ferrieten een onbelangrijke of geen rol speelt.

De besproken voorbeelden tonen aan dat het mogelijk is de magnetische eigenschappen van de ferrieten te variëren door chemische substituties. In vele gevallen mag men zelfs zeggen dat ferrieten met bepaalde, gewenste magnetische eigenschappen, zoals de waarden van de magnetisatie en de curietemperatuur en de vorm van de magnetisatie-temperatuur-kromme, gerealiseerd kunnen worden door een doelbewuste keuze van de samenstelling van het ferriet.

[11] G. Blasse, Philips Res. Repts. **18**, 383, 1963.

Samenvatting. Het kristalchemisch onderzoek van magnetische materialen wordt geïllustreerd aan de hand van een aantal voorbeelden. Er worden uitsluitend verbindingen met spinelstructuur behandeld. Na een algemene inleiding in de kristalchemie (in het bijzonder de kationenverdeling) van spinellen en een kort overzicht van de theorie van Néel voor ferrimagnetische verbindingen wordt eerst aan de hand van de systemen $NiFe_{2-t}V_tO_4$ (nikkelferriet-vanadiet) en $Ni_{1+2t}Fe_{2-3t}Sb_tO_4$ (nikkelferriet-antimonaat) aangetoond dat het mogelijk is de vorm van de magnetisatie-temperatuur-kromme door chemische substituties sterk te beïnvloeden. Het blijkt mogelijk te zijn ferrieten te maken die binnen een bepaald temperatuurgebied een temperatuuronafhankelijke magnetisatie vertonen. Dit onderzoek leidde ook tot het resultaat dat ferromagnetische wisselwerkingen in spinellen mogelijk zijn. Uitgaande hiervan is een ferromagnetisch oxide met spinelstructuur gevonden. De curietemperatuur van dit materiaal is echter laag (57 °K). Ten slotte wordt door een beschouwing van twee systemen, nl. $NiFe_{2-t}Rh_tO_4$ (nikkelferriet-rodiet) en $CoFe_{2-t}Rh_tO_4$ (kobaltferriet-rodiet) aangetoond dat een bepaald niet-magnetisch ion, in casu rodium, de kationenverdeling van verschillende magnetische ionen niet op identieke wijze hoeft te beïnvloeden.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Recente wetenschappelijke publikaties

Deze publikaties zijn afkomstig van medewerkers van laboratoria en fabrieken, behorende tot of samenwerkende met ondernemingen van het Philipsconcern, in het bijzonder van medewerkers van de navolgende research-laboratoria:

Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven *E*
Mullard Research Laboratories, Redhill (Surrey), Engeland *M*
Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée, Limeil-Brévannes (S.O.), Frankrijk *L*
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Aken, Weisshausstrasse, 51 Aachen, Duitsland *A*
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Hamburg, Vogt-Kölln-Strasse 30, 2 Hamburg-Stellingen, Duitsland *H*
MBLE Laboratoire de Recherche, 2 avenue Van Becelaere, Brussel 17 (Boitsfort), België. *B*

Van de meeste dezer publikaties zullen binnenkort overdrukken beschikbaar zijn. Men kan deze aanvragen bij het betrokken laboratorium (zie de codeletter) of bij de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

W. Albers: Preparation of single-phase crystals of compounds with extremely small existence regions.
J. chem. Phys. **43**, 4401-4402, 1965 (No. 12). *E*

C. Albrecht & J. Proper: Detail rendition in X-ray images: theory and experimental results.
Medicamundi **11**, 44-48, 1965 (No. 2). *E*

J. P. Baldwin: The influence of substrate material on heating effects in thin films at helium temperatures.
Bull. Inst. Int. Froid, Annexe 1965-2, p. 293-301. *M*

G. Bergmann: Untersuchungen über die Alterungserscheinungen des Ge-dotierten Bi_2Te_3.
Phys. Stat. sol. **14**, 311-318, 1966 (No. 2). *A*

F. Berz: On a quarter wave light condenser.
Brit. J. appl. Phys. **16**, 1733-1738, 1965 (No. 11). *M*

K. Bethe: Unterdrückung von Mantelströmen auf geschlossenen Hochfrequenzleitungen.
Int. elektron. Rdsch. **20**, 137-142, 1966 (No. 3). *H*

G. Blasse: Ferromagnetism and ferrimagnetism of oxygen spinels containing tetravalent manganese.
J. Phys. Chem. Solids **27**, 383-389, 1966 (No. 2). *E*

G. Blasse: Antiferromagnetism of the spinel $LiCuVO_4$.
J. Phys. Chem. Solids **27**, 612-613, 1966 (No. 3). *E*

R. Bleekrode & W. C. Nieuwpoort: Absorption and emission measurements of C_2 and CH electronic bands in low-pressure oxyacetylene flames.
J. chem. Phys. **43**, 3680-3687, 1965 (No. 10[I]). *E*

M. E. Bond: Accelerated life tests.
Industr. Qual. Control **22**, 171-177, 1965 (No. 4).

J. C. Brice: The effect of inclusions on the domain coercive force of thin ferromagnetic films.
Brit. J. appl. Phys. **16**, 1523-1525, 1965 (No. 10). *M*

K. Bulthuis: The effect of local pressure on germanium *p-n* and *p-s-n* structures.
Philips Res. Repts. **21**, 85-103, 1966 (No. 2). *E*

K. H. J. Buschow & J. H. N. van Vucht: Die binären Systeme Cer-Aluminium und Praseodym-Aluminium.
Z. Metallk. **57**, 162-166, 1966 (No. 2). *E*

J. Cayzac: Problèmes posés par la détection des faibles différences de température en télévision infrarouge.
Acta electronica **9**, 7-18, 1965 (No. 1). *L*

B. H. Clarke: Rare-earth ion relaxation time and *G* tensor in rare-earth-doped yttrium iron garnet, II. Neodymium.
Phys. Rev. **139**, A 1944-1948, 1965 (No. 6A). *M*

B. H. Clarke, K. Tweedale & R. W. Teale: Rare-earth ion relaxation time and *G* tensor in rare-earth-doped yttrium iron garnet, I. Ytterbium.
Phys. Rev. **139**, A 1933-1943, 1965 (No. 6A). *M*

P. Eckerlin, C. Langereis, I. Maak & A. Rabenau: The preparation, structure and properties of $LiPN_2$.
Special Ceramics 1964 (Proc. Symp. Brit. Cer. Res. Ass.), p. 79-85; Academic Press, London 1965. *A*

J. A. Geurst: Veldeffecttransistoren.
Ned. T. Natuurk. **31**, 436-453, 1965 (No. 12). *E*

P. A. Gould: The resistivity and structure of chromium thin films.
Brit. J. appl. Phys. **16**, 1481-1491, 1965 (No. 10). *M*

G. S. Gruintjes & G. J. Oudemans: Continuous hot pressing.
Special Ceramics 1964 (Proc. Symp. Brit. Cer. Res. Ass.), p. 289-299; Academic Press, London 1965. *E*

G. E. G. Hardeman & G. Gerritsen: Suppression of nuclear dynamic polarization by RF radiation.
Low temperature physics LT 9, Part B (Proc. 9th int. Conf., 1964), p. 921-924; Plenum Press, 1965. *E*

J. Hasker: The influence of initial velocities on the beam-current characteristic of electron guns.
Philips Res. Repts. **21**, 122-150, 1966 (No. 2). *E*

W. Kischio: Bildungsenthalpie von Aluminiumphosphid.
J. inorg. nucl. Chem. **27**, 750-751, 1965 (No. 3). *A*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

J. T. Klomp & Th. P. J. Botden: A new sealing method for high-purity alumina.
The use of ceramics in valves, Symp. Brit. Ceramic Res. Ass., Stoke-on-Trent 1965, p. 129-139. *E*

W. F. Knippenberg & G. Verspui: The preparation of large single crystals of SiC polytypes by precipitation from solutions.
Philips Res. Repts. **21**, 113-121, 1966 (No. 2). *E*

J. W. L. Köhler: The Stirling refrigeration cycle.
Sci. American **212**, No. 4, 119-125 & 127, 1965. *E*

H. de Lang & G. Bouwhuis: Nonlinear preference for circular mode polarization observed on various lasing neon transitions.
Physics Letters **20**, 383-384, 1966 (No. 4). *E*

J. G. M. de Lau & A. L. Stuijts: Chemical composition and high-frequency properties of Ni-Zn-Co ferrites.
Philips Res. Repts. **21**, 104-112, 1966 (No. 2). *E*

M. C. Lefranc: Le refroidissement des détecteurs de rayonnement infrarouge.
Acta electronica **9**, 47-90, 1965 (No. 1). *L*

G. Marie: Préamplificateurs paramétriques adaptés à la détection de l'infrarouge.
Acta electronica **9**, 35-46, 1965 (No. 1). *L*

H. A. Meijer: Quantitative analysis of ferrite in austenitic stainless steel.
Brit. Welding J. **13**, 12-17, 1966 (No. 1). *E*

E. J. Millett, L. S. Wood & G. Bew: Oxygen in germanium by vacuum fusion and infra-red absorption.
Brit. J. appl. Phys. **16**, 1593-1594, 1965 (No. 10). *M*

E. A. Muyderman: Constructions with spiral-groove bearings.
Wear **9**, 118-141, 1966 (No. 2). *E*

J. Neirynck: Analyse de circuits non-linéaires par la méthode des récurrences; application à deux circuits de thyristors.
Rev. MBLE **8**, 191-203, 1965 (No. 3/4). *B*

P. C. Newman: Forward characteristics of heterojunctions.
Electronics Letters **1**, 265, 1965 (No. 9). *M*

G. W. van Oosterhout: Voorstadia van het breken van korrels tijdens het maalproces.
Chem. Weekblad **62**, 16-17, 1966 (No. 2). *E*

A. J. W. M. van Overbeek & W. A. J. M. Zwijsen: Stable variable-frequency *RC* filters with positive feedback.
Proc. IEEE **53**, 1758-1759, 1965 (No. 11). *E*

C. Picot: Préamplificateurs pour appareils de prise de vues de télévision infrarouge (domaine spectral situé au voisinage de 4 microns).
Acta electronica **9**, 19-34, 1965 (No. 1). *L*

E. Roeder & S. Scholz: A simple hot press for laboratory investigations.
Special Ceramics 1964 (Proc. Symp. Brit. Cer. Res. Ass.), p. 269-273; Academic Press, London 1965. *A*

D. A. Schreuder: Über die Beleuchtung von Verkehrstunneln.
Lichttechnik **17**, 145A - 149A, 1965 (No. 12).

D. A. Schreuder: Verlichting voor nachtelijk wegverkeer.
T. soc. Geneesk. **44**, 230-234, 1966.

G. Söllner: Ein einfaches System zur Blendungsbewertung.
Lichttechnik **17**, 59A-66A, 1965 (No. 5). *A*

J. van Suchtelen, J. Volger & D. van Houwelingen: The principle and performance of a superconducting dynamo.
Cryogenics **5**, 256-266, 1965 (No. 5). *E*

R. Thees: Kleine Elektromotoren.
Elektrotechn. Z. **A 87**, 171-175, 1966 (No. 5). *A*

E. Tscholl: Effect of nickel on thermally stimulated conductivity spectra in CdS-crystals.
Solid State Comm. **4**, 87-90, 1966 (No. 2). *E*

T. J. Turner, R. De Batist & Y. Haven: Photon-induced reorientation of M-centers in potassium chloride.
Phys. Stat. sol. **11**, 535-552, 1965 (No. 2). *E*

J. Volger: Thermo-elektriciteit en haar toepassingen.
Electrotechniek **44**, 45-49, 1966 (No. 2). *E*

K. Walther: Directional ultrasonic noise and kink effect in bismuth.
Phys. Rev. Letters **15**, 706-708, 1965 (No. 17). *H*

J. S. van Wieringen & J. G. Rensen: Internal magnetic fields at iron sites in "Ticonal" permanent magnets determined by Mössbauer measurements.
Solid State Comm. **4**, 1-2, 1966 (No. 1). *E*

W. J. Witteman: Inversion mechanisms, population densities and coupling-out of a high-power molecular laser.
Philips Res. Repts. **21**, 73-84, 1966 (No. 2). *E*

H. Zimmer: Harmonic generation of microwaves produced by a field-emission cathode in a superconducting cavity.
Appl. Phys. Letters **7**, 297-298, 1965 (No. 11). *H*

H. Zimmer: Improved stability of field-emission current at microwave frequencies.
Appl. Phys. Letters **7**, 298-300, 1965 (No. 11). *H*

Jaargang 28, 1967, no. 1 blz. 1-36 Verschenen 9 januari 1967

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!